

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. Toshimichi IYAMA

PREMIÈRE THÈSE — RECHERCHES SUR LE RÔLE DE L'EAU DANS LA STRUCTURE
ET LE POLYMORPHISME DE LA CORDIÉRITE

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 mai 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WYART.	<i>Président</i>
JUNG.	} <i>Examineurs</i>
HOCART.	
SABATIER.	<i>Invité</i>

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}

120, BOUL. S^t-GERMAIN, PARIS, 6^e

1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. Toshimichi IIYAMA

PREMIÈRE THÈSE — RECHERCHES SUR LE RÔLE DE L'EAU DANS LA STRUCTURE
ET LE POLYMORPHISME DE LA CORDIÉRITE

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 mai 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WYART.....	<i>Président</i>
JUNG.....	} <i>Examineurs</i>
HOCART.....	
SABATIER.....	<i>Invité</i>

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}
120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	TRILLAT.....	T Microscopie et diffraction électronique.	M ^{me} HUREL-PY..	Biol. végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.	WIEMANN.....	T Chimie organique et structurale.	PLAUX.....	Chimie (M.P.C.).
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	JACQUINOT.....	T Spectroscopie et physique céleste.	BRUN.....	T Mécanique expérimentale des fluides.
PÉRÈS.....	T Mécanique des fluides et applications.	VASSY.....	T Phys. de l'atmosphère.	LEDERER.....	T Chimie biologique.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	DESTOUCHES.....	T Théories physiques.	M ^{me} DUBREIL.....	T Mathématiques.
J. BOURCART.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	M. PRUVOST.....	T Géologie.	M ^{me} LELONG.....	T Mathématiques (E.N.S.).
PLANTEFOL.....	T Botanique.	AMIEL.....	T Chimie génér.	BELLAIR.....	T Géologie (S.P.C.N.).
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	HOCART.....	T Minéralogie.	COTTE.....	T Physique (Orsay).
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	J.-P. MATHIEU.....	T Physique (option Orsay).	DUBOIS J. E.....	T Chimie organique.
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	COUTEAUX.....	T Biol. animale (P.C.B.).	LANOTTE.....	T Zoologie. (E.N.S.).
CHAUDRON.....	T Chimie appliquée.	MAY.....	T Zoologie (Orsay).	A. MICHEL.....	T Chimie (S.P.C.N.).
WYART.....	T Minéralogie.	CHOQUET.....	T Théorie des fonct et topologie.	OLMER.....	T Énergétique générale.
TEISSIER.....	T Zoologie.	FELDMANN.....	T Biologie végétale marine.	ROUAULT.....	T Physique générale.
MANGENOT.....	T Biologie végétale.	GUINIER.....	T Physique des solides.	GAUTHIER.....	T Mécanique appliquée.
P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.	JOST.....	T Physiologie comparée.	BARCHIEWITZ.....	T Chimie physique.
MONNIER.....	T Physiologie générale.	FORTET.....	T Calcul des probabilités et physique math.	BROSSEL.....	T Physique atomique.
PIVETEAU.....	T Paléontologie.	SCHWARTZ.....	T Calcul différentiel et intégral.	BUSSER.....	T Physiol. comparée.
ROCARD.....	T Physique (E.N.S.).	CHOUARD.....	T Physiologie végétale.	CAMUS.....	T Physiol. vég. (3 ^e cycle)
H. CAITAN.....	T Mathématiques (E.N.S.).	MALAYARD.....	T Aviation.	CASTAING.....	T Physique générale.
LAFFITTE.....	T Chimie générale.	BRELOT.....	T Calcul différentiel.	CURIEN.....	T Minéral. et Cristallog.
FAYARD.....	T Géométrie supérieure.	NORMANT.....	T Synthèse organique.	MOYSE.....	T Physiol. vég. (Orsay).
COULOMB.....	T Physique du Globe.	BÉNARD.....	T Chimie minérale.	PANNETIER.....	T Chimie (S.P.C.N.).
M ^{lle} COUSIN.....	T Biol. anim. (S.P.C.N.).	BUVAT.....	T Botanique (E.N.S.).	POSSOMPES.....	T Zoologie.
CHRÉTIEN.....	T Chimie minérale.	DUGUE.....	T Statistiques mathématiques.	PULLMANN.....	T Chimie théorique.
P. DRACH.....	T Zoologie.	GÉLOSO.....	T Chimie (S.P.C.N.).	TRILLAC.....	T Physique nucléaire et Radioactivité.
KASTLER.....	T Physique (E.N.S.).	SOULAIRAC.....	T Psychophysiologie.	TONNELAT.....	T Biol. physico-chimique.
EPHROSSI.....	T Génétique.	ULRICH.....	T Physiologie végétale.	VILLE.....	T Économetrie.
WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.	MARÉCHAL.....	T Optique théorique et appliquée.	WILLEMART.....	T Chimie (P.C.B.).
RIVIÈRE.....	T Géologie (S.P.C.N. (Orsay)).	KIRRMANN.....	T Théories chimiques.	DODÉ.....	T Chimie (S.P.C.N.). (Orsay).
GAUTHIERET.....	T Biologie vég. (P.C.B.).	CHADEFAUD.....	T Botanique.	FREYMANN.....	T Physique générale.
LUCAS.....	T Recherches physiques.	M ^{lle} LE BRETON.....	T Physiologie générale.	GUINCHET.....	T Biol. Vég. (Orsay).
A. THOMAS.....	T Biologie cellulaire.	SALEM.....	T Mathém. générales.	ROLLET.....	T Chimie (P.C.B.).
ARNOLD.....	T Optique appliquée.	LELONG.....	T Mathém. générales.	M ^{lle} JOSIEN.....	T Chimie (P.C.B.).
MAX MORAND.....	T Enseignement de Physique.	DEVILLERS.....	T Anatomie et Histologie comparées.	CHEVALLEY.....	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
SOLEILLET.....	T Physique (P.C.B.).	EBRESMANN.....	T Topologie algébrique.	ARNOULT.....	T Electronique.
FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	FRANÇON.....	T Physique. (S.P.C.N.).	CHAPELLE.....	T Physique (M.P.C.). (Orsay).
DANJON.....	T Astronomie.	GLANGEAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DELANGE.....	T Mathématiques (Orsay).
PETIT.....	T Biologie maritime.	GODEMENT.....	T Mathématiques (M.G.P.).	DENY.....	T Mathématiques (M.G.P.).
QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	PISOT.....	T Technique mathématique de la Physique.	P. GERMAIN.....	T Méc. théor. des fluides.
GALLIEN.....	T Embryologie.	E. ROCH.....	T Géologie.	G. LUCAS.....	T Géologie.
EICHHORN.....	T Biol. vég. (S.P.C.N.).	SCHATZMANN.....	T Astrophysique.	ALLARD.....	T Chimie physique.
DE CUGNAC.....	T Biol. vég. (S.P.C.N.).	TERMIER.....	T Paléontologie stratigraphique.	BERTHELOT.....	T Phys. Nucl. et Radioactivité.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T Chimie physique.	ZAMANSKY.....	T Mathématiques générales.	BRICARD.....	T Météorologie et Phys. de l'atmosphère.
THRELLIER.....	T Physique du Globe.	LENNUIER.....	T Physique (M.G.P.).	M ^{me} ALBE-FES-SARD.....	T Psycho-Physiol.
L'HÉRITIER.....	T Génétique.	RIZET.....	T Génétique.	FRIEDEL.....	T Physique des Solides.
GRIVET.....	T Radioélectricité.	ROUTHIER.....	T Géologie Appliquée.	M. JULIA.....	T Étude des Molécules organiques complexes.
POSCIN.....	T Mécanique générale.	M ^{me} TONNELAT.....	T Relativité.	LENDER.....	T Biol. animale (S.P.C.N. (Orsay)).
DUBREIL.....	T Arithmétique et théorie des nombres.	DIXMIER.....	T Mathématiques (M.P.C.).	MAGAT.....	T Physico-chimie des Rayonn.
QUELET.....	T Chimie organique.	SOUCRAY.....	T Chimie générale.	M ^{lle} QUINTIN.....	T Electrochimie.
CAGNIARD.....	T Géophysique appliquée.	AIGRAIN.....	T Electrotechnique gén.	MONOT.....	T Chimie du métabolisme.
CHAMPETIER.....	T Chimie macromoléculaire.	BRUSSET.....	T Chimie minérale.	BENOIT.....	T Physiologie animale.
CUVILLIER.....	T Micropaléontologie.	M. LÉVY.....	T Physique théorique des hautes énergies.	DE POSSEL.....	T Analyse numérique.
JUNG.....	T Pétrographie.	M ^{me} CHAIX.....	T Chimie biologique.	CHARLOT.....	T Chimie analytique.
				HAÏSSINSKY.....	T Radiochimie.
				LEMÉE.....	T Physiologie (B.M.P.U.).
				GUÉRIN.....	T Chimie (M.P.C.).

Secrétaire Général..... C. MONIER



Une partie de ce travail a été effectuée à l'Institut de Géologie de l'Université de Tokio et à l'Université Médico-Dentaire de Tokio ; le reste a été fait au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.

J'exprime ma profonde reconnaissance à MM. les professeurs J. WYART et R. HOCART, et à M. G. SABATIER de la Sorbonne, à MM. les professeurs S. TSUBOI, H. KUNO et A. MIYASHIRO

qui m'ont accueilli dans leurs Laboratoires et qui n'ont cessé de porter un grand intérêt à ce travail.

Je remercie infiniment le Ministère de l'Éducation Nationale de la France et celui du Japon, qui m'ont permis de réaliser ces études dans ces deux pays.

J'exprime finalement mes remerciements amicaux à mes collègues qui m'ont prodigué conseils et encouragements.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556011_0009

Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et le polymorphisme de la cordiérite ⁽¹⁾

PAR J. T. IIYAMA,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Sommaire. — Étude cristallographique et chimique de la cordiérite montrant l'existence d'un déficit systématique en atomes d'oxygène et en cations dans la maille par rapport à la formule structurale suggérée par Bragg. On introduit l'hypothèse d'une substitution d'une partie des groupes SiO_4 par de l'eau sous la forme de $(\text{OH})_4$.

La transformation de la cordiérite BT en la forme HT décrite autrefois par A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, correspond à la déshydratation du minéral ; la réaction Cordiérite hydratée (BT) $\rightarrow$ Cordiérite anhydre (HT) + $n\text{H}_2\text{O}$ forme un système pseudo-univariant, dont on donne la dépendance en fonction de la température et de la pression.

Application de ces résultats à quelques problèmes pétrographiques.

INTRODUCTION.

Sans apparaître comme constituant principal, la cordiérite est très largement répandue dans les roches ; on la trouve dans les roches métamorphiques, qu'il s'agisse du métamorphisme de contact ou régional, dans les roches plutoniques acides, dans les pegmatites, dans certains filons de quartz associés aux gîtes métallifères, et parfois dans les roches volcaniques.

Au cours du métamorphisme, la cordiérite apparaît dans les sédiments argileux au niveau du faciès amphibolite à épidote, et l'on observe jusqu'aux niveaux des faciès granulite (haute température et haute pression) et sanidine (« sanidinite » d'après le terme de Eskola, 1939) (haute température et basse pression).

Parmi les roches plutoniques acides on la trouve surtout dans les granites, qu'il s'agisse de granites d'anatexie ou de granites intrusifs. Elle est aussi fréquente dans les pegmatites. Mais la cordiérite est rare dans les diorites ou les roches plus basiques.

Elle existe enfin dans les roches volcaniques où elle peut avoir cristallisé dans le magma, ou

apparaître comme un constituant de xénolithes.

C'est dans les roches métamorphiques qu'on la rencontre en plus grande abondance, et c'est dans ces conditions de gisement qu'elle a pu être exploitée industriellement pour la fabrication de produits céramiques spéciaux, par exemple, à Laramie Range, Wyoming, U. S. A. (Newhouse et Hanger, 1949).

La cordiérite jouit également de quelques propriétés physiques singulières. Elle se dilate peu sous l'influence de la chaleur ; son coefficient de dilatation thermique cubique est de l'ordre de 3×10^{-6} (Belas et Cook, 1952), dix fois plus petit environ que celui du quartz (40×10^{-6}) ou de la topaze (21×10^{-6}). La cordiérite synthétique hexagonale présente même parallèlement à l'axe sénnaire un coefficient de dilatation négatif (K. Sugiura et T. Kuroda, 1955).

Il est aussi probable que la cordiérite fait partie du petit nombre de substances qui fondent en diminuant de volume. En effet la cordiérite fondue donne un verre dont la densité est plus grande que le cristal ; pour une cordiérite pauvre en fer, la densité passe de 2,52 pour le cristal à 2,64 pour le verre.

En dépit de son abondance dans la nature et de ces caractères remarquables, la cordiérite est

(1) Thèse soutenue le 10 mai 1960.
Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1960.

encore par de nombreux côtés un minéral mal connu. Nous tentons dans ce travail de préciser le rôle de l'eau dans sa structure et son polymorphisme.

Les échantillons.

Nous avons réuni en vue de ce travail, des échantillons provenant de la collection de l'Institut Géologique de l'Université de Tokio, du

Mineralogiska Avdelning, Naturhistoriska Risk-museets de Stockholm, du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne, et de la Galerie de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

Ces échantillons ont été soigneusement purifiés, d'abord par un triage à la main sous la loupe binoculaire, les quelques impuretés résiduelles étant ensuite séparées à l'aide de liqueurs

denses, et dans certains cas, grâce à un séparateur « Franz ». Le tableau 1 donne la liste de ces échantillons classés par teneur croissante en FeO, leur analyse chimique, chaque fois qu'elle a été déterminée, leur densité et leurs propriétés optiques. Ces

échantillons sont numérotés de 1 à 18.

Nous avons également utilisé les données indiquées dans la littérature depuis 1900 pour diverses cordiérites, chaque fois que nous l'avons pu. Ces échantillons sont numérotés de 19 à 35. Le tableau 2 en donne la composition chimique, la densité et les propriétés optiques.

Nous avons étudié également deux échantillons synthétiques obtenus par voie sèche et par synthèse hydrothermale.

La synthèse, par voie sèche, a été réalisée par dévitrification à 1350° C, pendant 10 heures, d'un verre obtenu par fusion à 1600° C du mélange des oxydes.

Pour la synthèse hydrothermale, on est parti d'un gel d'hydroxydes, obtenu par mélange d'une solution alcoolique de silicate d'éthyle et d'une solution aqueuse des nitrates d'aluminium et de magnésium. Cette solution est ensuite évaporée au bain-marie pour obtenir un gel, puis au bain de sable, et on élimine finalement l'acide nitrique par chauffage jusqu'à 350° C.

Le produit obtenu est transformé en cordiérite par chauffage en autoclave, à 800° C, sous une pression d'eau de 1 000 bars, pendant

TABLEAU 1. — Compositions chimiques, propriétés optiques et densités des cordiérites étudiées.

No:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	47,09	46,50	46,52	46,73	47,45	46,7	46,75	47,43	48,06	48,1	46,99	44,64	47,67					
Al ₂ O ₃	34,86	33,82	35,25	33,13	34,86	33,1	33,64	33,34	33,41	32,6	32,72	29,96	31,12					
TiO ₂	0,03	tr.	tr.	tr.	0,00	-	-	0,03	0,06	-	0,10	-	2,05					
Fe ₂ O ₃	0,11	0,03	0,41	0,07	1,37	1,3	0,72	0,72	0,01	1,4	0,16	-	2,72					
FeO	2,59	2,89	3,43	4,18	4,06	4,4	4,89	4,91	5,04	6,3	7,12	11,02	11,53					
MnO	0,05	0,06	0,08	0,10	0,27	0,09	0,31	0,12	0,20	0,17	0,42	1,86	0,41					
MgO	11,92	10,91	10,40	10,60	11,57	10,7	10,43	9,70	10,32	9,3	8,38	3,08	6,14					
CaO	0,04	tr.	tr.	tr.	0,00	-	0,04	0,04	0,04	0,00	0,06	0,02	tr.					
Na ₂ O	0,78	0,77	0,13	0,40	0,10	0,15	0,24	0,61	1,12	0,3	0,85	2,05	0,12					
K ₂ O	tr.	0,38	0,16	0,23	0,00	0,00	0,56	tr.	0,30	0,2	0,30	0,75	0,03					
H ₂ O(+)	1,92	2,45	1,73	2,64	0,11	1,8	2,13	2,27	2,03	1,6	2,45	2,66	0,05					
H ₂ O(-)	0,65	0,01	0,12	0,04	0,09	0,0	0,10	1,01	0,23	0,0	0,05	0,03	0,05					
F ₂ O ₅	-	-	0,01	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-					
Total	100,04	99,82	100,25	100,12	99,86	100,24	99,83	99,53	100,80	99,87	99,85	99,00	100,35					
densité	2,572	2,592	2,584	2,579	-	2,581	2,620	2,586	2,586	2,618	2,655	2,732	-					
n _p	1,534	1,537	1,534	1,541	-	1,535	1,542	1,538	1,539	1,541	1,551	1,550	1,537	1,530	1,539	-	1,542	1,552
n _m	1,539	1,543	1,536	1,545	1,537	1,541	1,546	1,542	1,544	1,546	1,560	1,574	1,542	1,535	1,545	1,542	1,548	1,557
n _g	1,543	1,548	1,545	1,547	-	1,545	1,551	1,554	1,547	1,551	1,562	1,578	1,545	1,539	1,550	-	1,555	1,560
2V	-73°	+82°	-89°	-70°	-89°	-73°	-68°	-72°	-68°	-70°	-42°	-55°	+82°	-	-	-	-71°-88°	-

Provenance et mode de gisements des échantillons.

N°	Provenance	Mode de gisement
1.	Laramie Range, Wyoming, U. S. A.	gisement métamorphique de cordiérite.
2.	Kragerö (Sortedalen) Norvège	gneiss ?
3.	Orijärvi, Finland	roche à anthophyllite et cordiérite.
4.	Tvedestrand, Norvège	
5.	Kasyo-to, Formose	andésite à hornblende et biotite.
6.	Madagascar (échantillon de la Sorbonne)	pegmatite.
7.	Mine de Hitachi, Ibaragi, Japon	filon de quartz à cordiérite et pyrite.
8.	New Haven, Connecticut, U. S. A.	pegmatite.
9.	Mont Bity, Madagascar	filon de quartz à cordiérite.
10.	Ankaditany, Madagascar	gneiss à biotite et cordiérite.
11.	Haddam, Connecticut, U. S. A.	pegmatite.
12.	Sugama, Fukushima, Japon	pegmatite.
13.	Asama, Nagano, Japon	xenolithe dans andésite.
14.	Risör, Norvège	pegmatite ?
15.	Guilford, Connecticut, U. S. A.	gneiss pegmatitisé.
16.	Seto, Arai-mura, Wakayama, Japon	micro-granite « granite porphyry ».
17.	Laramie Range, Wyoming, U. S. A.	gisement métamorphique de cordiérite.
18.	Takato, Nagano, Japon	pegmatite.

50 heures. Ces produits sont numérotés 36 (par voie sèche) et 37 (par voie hydrothermale).

de la maille de la cordiérite. Ces auteurs ont trouvé qu'elle appartient au groupe $V_h^{17} =$

TABLEAU 2. — Compositions chimiques, propriétés optiques et densités des cordiérites, décrites dans la littérature depuis 1900.

No:	13	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
SiO ₂	48,09	49,18	49,60	49,15	49,05	48,11	48,65	48,77	48,32	49,51	48,42	49,14	48,37	48,09	48,63	48,19	48,40
Al ₂ O ₃	33,37	32,28	31,19	34,60	33,08	33,02	32,58	31,01	35,02	32,46	32,45	30,99	29,22	30,87	33,07	33,45	32,15
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	0,00	-	-	-	-	-	0,01	0,05
Fe ₂ O ₃	0,09	0,08	1,19	1,40	0,83	0,81	1,75	2,83	-	0,29	1,46	2,49	2,20	2,63	0,53	0,55	0,00
FeO	4,01	4,05	4,10	4,25	4,38	4,49	4,79	5,19	5,76	6,51	6,84	7,03	7,07	7,08	8,05	8,40	9,80
MnO	tr.	-	-	-	-	0,07	-	0,31	0,12	0,10	-	1,01	0,42	1,22	0,06	0,18	0,23
MgO	11,11	11,25	11,13	7,68	11,04	10,95	10,02	8,91	8,83	9,60	9,04	7,38	9,54	7,82	7,04	7,95	7,25
CaO	0,05	-	0,23	0,55	-	tr.	-	0,43	0,08	0,00	0,90	0,28	1,92	0,60	0,04	0,17	tr.
Na ₂ O	0,25	0,21	0,21	-	-	0,12	0,15	0,16	-	-	0,10	-	-	-	0,09	0,22	0,39
K ₂ O	0,39	0,44	0,06	-	-	tr.	0,04	0,06	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,07
H ₂ O(+)	2,75	2,04	2,35	2,15	1,64	2,72	2,59	1,99	1,73	-	-	-	-	-	2,21	0,67	1,58
H ₂ O(-)	0,00	0,27	0,08	-	-	0,11	0,10	0,29	0,30	1,07	1,38	1,69	1,84	2,31	0,20	0,01	0,16
Total	100,08	99,80	100,22	100,72	100,02	100,16	100,26	100,02	100,16	99,54	100,50	100,11	100,68	100,62	100,17	99,82	100,11
densité	2,58	2,58	2,598	2,615	2,593	2,589	2,614	2,629	2,603	2,588	2,58	2,651	2,598	2,636	2,647	2,631	2,66
n _p	1,536	1,536	1,541	-	-	1,542	1,541	-	-	1,537	-	1,550	-	-	1,555	1,544	1,543
n _a	-	-	1,541	1,545	-	-	1,547	-	-	1,543	-	-	-	-	1,560	1,550	1,553
n _g	1,543	1,543	1,547	-	-	1,548	1,550	-	-	1,548	-	1,565	-	-	-	1,556	1,555
2v	-66°	-70°	-78°	-	-	-75°	-66°	-	-	-82°	+84°	-	-	-	-74°	-85°-85°	-72°

Provenance et mode de gisement de cordiérites décrites depuis 1900.

N°	Provenance et mode de gisement	Auteur
19.	Tvedestrand, Norvège	Thiele, 1940.
20.	Tvedestrand, Norvège	Oppenheimer, 1915.
21.	Orijärvi, Finland, roche métamorphique	Thiele, 1940.
22.	Bavière	Gossner et Ilg 1932.
23.	Mont Bity, Madagascar. filon de quartz à cordiérite	Duparc, Wunder et Sabot, 1910.
24.	Tvedestrand, Norvège	Thiele, 1940.
25.	Bodenmais, Bavière	Thiele, 1940.
26.	Langdorf	Thiele, 1940.
27.	Ankaditany, Madagascar	Lacroix, 1939.
28.	Perino, Finland, roche à anthophyllite et cordiérite	Eskola 1914.
29.	Padugupeta, Indes	Srirama Rao et Raghava. Rao, 1954.
30.	Kondes	Thiele, 1940.
31.	Madras	Krishnan, 1924.
32.	Langdorf	Gossner et Reindl, 1932.
33.	Brocken	Thiele, 1940.
34.	Great Slave Lake area, gneiss	Folinsbee, 1941.
35.	Upington, Cape Province P ₂ O ₅ = 0,03	Mathias, 1952.

CHAPITRE I.

SYMÉTRIE

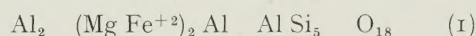
ET MAILLE DE LA CORDIÉRITE

1. Travaux antérieurs.

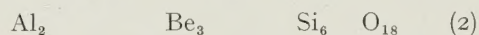
Gossner et Mussnug (1928) ont les premiers déterminé le groupe de symétrie et les dimensions

pu fixer approximativement la formule structurale de la cordiérite : $(\text{Mg Fe}^{+2})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{18}$; quatre de ces « molécules » entrent dans la maille. Ici encore l'analogie avec le béryl de formule structurale $\text{Al}_2 \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18}$ est apparente.

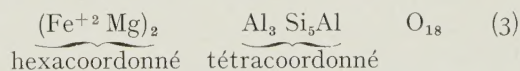
Aussi, Gossner et Mussnug ont-ils suggéré que la structure de la cordiérite serait très proche de celle du béryl : à la place des 6 Si tétracoordonnés formant les anneaux que l'on distingue dans la structure du béryl, il y aurait dans la cordiérite (5 Si + 1 Al); à la place des 3 Be également tétracoordonnés, [1 Al + 2 (Mg Fe⁺2)]. On devait donc, selon ces auteurs, écrire la formule structurale de la cordiérite



comme on a pour le béryl



Mais Bragg (1930) devait faire remarquer qu'en raison de la valeur des rayons ioniques, il est plus raisonnable de supposer que la place des Be tétracoordonnés est prise dans la structure de la cordiérite par Al. Il serait donc préférable d'écrire la formule structurale de la cordiérite.



Quelques années plus tard Takane et Takeuchi (1936), puis Byström (1942) devaient corriger le groupe de symétrie qui est en réalité $V_h^{20} = \text{Cccm}$; ils ont également donné la structure de

la cordiérite et vérifié la formule structurale (3) indiquée par Bragg.

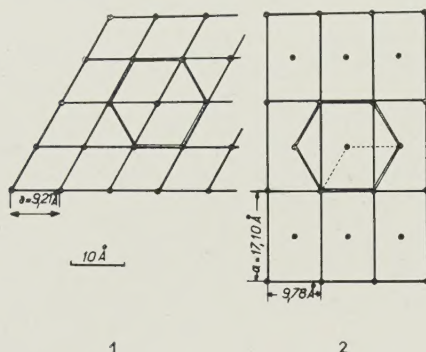


FIG. 1. — Projection des mailles du béryl et de la cordiérite sur le plan (001). 1 : Béryl, Cm/6 cc; 2 : cordiérite, Cccm.

On doit noter que les auteurs précédents n'ont pas tenu compte de l'analyse chimique exacte des échantillons étudiés pour lesquels ils ont adopté une composition simplifiée; ainsi aucune place n'est faite à l'eau et aux alcalis, contenus dans la cordiérite, qu'ils placent arbitrairement dans les canaux que l'on peut distinguer dans la structure.

Si, à la rigueur, on peut négliger les alcalis qui n'entrent que pour quelques 1/1 000^e dans sa composition, il est difficile de négliger l'eau qui figure pour plus de 1 % dans tous les échantillons naturels, sauf ceux, très rares, d'origine volcanique.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'élucider en détail le contenu exact de la maille, dans l'espoir notamment de préciser la position de l'eau dans la structure. Nous décrirons d'abord la méthode suivie pour mesurer avec précision les dimensions de la maille.

Méthode de mesure des dimensions de la maille.

Nous avons opéré à l'aide d'un diffractographe à compteur Geiger sur les échantillons réduits en poudre, plutôt que sur des cristaux uniques. Cette méthode est en effet plus commode dans le cas de la cordiérite qui n'a pas de clivage et qui, le plus souvent, n'est pas limitée par des faces cristallines, ce qui rend difficile le réglage des cristaux uniques. D'autre part cette méthode est la seule que l'on puisse appliquer aux échantillons synthétiques que l'on n'a pu obtenir en cristaux manipulables.

Enfin par cette méthode la précision est, au moins, aussi bonne que celle donnée par les méthodes utilisant un cristal unique.

a) Obtention des diffractogrammes et mesure des angles θ de Bragg.

Les diffractogrammes ont été obtenus soit avec un diffractographe « Norelco » opérant dans les conditions suivantes : vitesse d'enregistrement 1/4° 2 θ par minute, sensibilité : « scale factor » 4 ou 8 ; « multiplier factor » 1 ; temps d'intégration 4 sec., vitesse du papier 1/2 inch par minute; Radiation CuK α ($\lambda_{\alpha_1} = 1,54050$ Å) filtrée, soit avec un diffractographe « C. G. R. » opérant dans les conditions suivantes ; vitesse d'enregistrement : 1/6° θ par minute, sensibilité 20, temps d'intégration : 5 sec., Vitesse de papier : 7,6 mm par minute, radiation CuK α_1 ($\lambda = 1,54050$ Å) monochromatisée par cristal monochromateur.

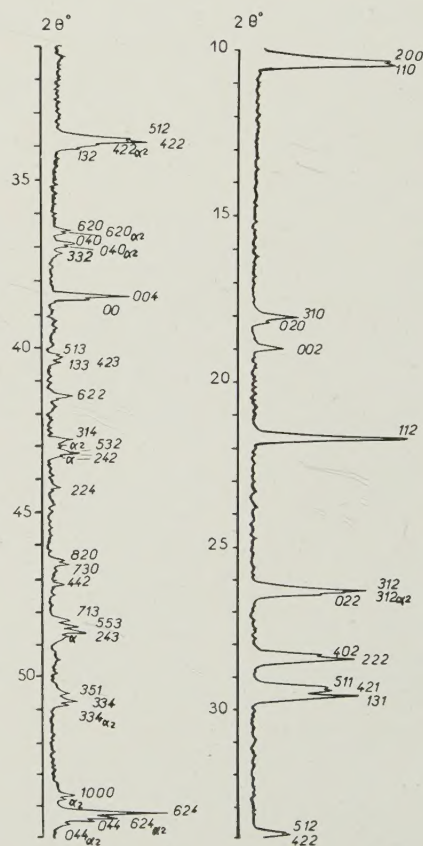


FIG. 2. — Diffractogramme (enregistrement Norelco) de la cordiérite de Risor, Norvège (rayonnement CuK α filtré).

Erratum : lire : 004 α_2 comme indice de la raie 2 $\theta = 38 \sim 39^\circ$, au lieu de : 00.

La figure 2 donne à titre d'exemple l'enregistrement obtenu avec l'appareil « Norelco » pour l'échantillon de Risør.

Le chlorure de sodium a été utilisé comme étalon interne, ($a = 5,6402 \text{ \AA}$) pour la lecture précise de la position des pics.

b) Indexation des raies.

L'indexation a d'abord été faite sur l'échantillon provenant de Risør, Norvège, déjà utilisé par Byström (1942) pour établir la structure de la cordiérite. Nous nous sommes aidés pour cette indexation des indices et intensités des réflexions mesurés par Byström sur un cristal unique. Le tableau 3 donne la suite des raies observées pour l'échantillon de Risør.

TABLEAU 3. — Diffraction des rayons X par la cordiérite de Risør.

hkl	$2\theta^{\circ}$ obs	$2\theta^{\circ}$ cal	I	hkl	$2\theta^{\circ}$ obs	$2\theta^{\circ}$ cal	I
200	10,36	10,36	100	314	42,80	42,79	8
110	10,46	10,46	100	314eq	42,90	42,90	3
310	18,04	18,05	27	532	43,01	43,00	7
020	18,21	18,23	12	532eq	43,11	43,11	4
002	18,98	18,98	20	242	43,17	43,20	9
				242eq	43,28	43,31	4
112	21,69	21,71	100	224	44,21	44,22	3
312	26,29	26,28	80	620	46,40	46,40	5
312eq	26,35	26,34	60	730	46,51	46,53	6
022	26,40	26,41	50	730eq	46,67	46,65	2
402	28,28	28,28	60	442	47,13	47,14	3
222	28,43	28,43	95	713	48,24	48,23	8
511	29,29	29,28	55	533	48,42	48,43	10
421	29,39	29,40	55	245	48,71	48,71	3
421eq	29,45	29,47	25	351	50,45	50,46	6
131	29,59	29,59	60	351eq	50,60	50,59	15
131eq	29,65	29,66	20	334	50,69	50,68	8
512	33,77	33,74	27	334eq	50,82	50,82	4
422	33,84	33,84	12	1000	53,60	53,61	6
422eq	33,95	33,92	5	1000eq	53,72	53,73	3
132	34,61	34,61	5	624	54,09	54,09	19
620	36,52	36,54	6	624eq	54,21	54,21	9
620eq	36,60	36,63	3	044	54,37	54,37	11
040	36,91	36,92	6	044eq	54,50	54,49	7
040eq	37,00	37,00	3				
332	37,20	37,21	2				
004	38,46	38,46	24				
004eq	38,55	38,55	12				
513	40,23	40,21	2				
423	40,30	40,29	3				
135	41,44	41,44	3				
622	41,47	41,48	7				

Radiation utilisée : CuK α filtrée.

Intensités en unités arbitraires
en prenant conventionnellement $I_{200} = 100$.

c) Détermination des paramètres.

Une valeur approchée des paramètres a d'abord été obtenue à partir des quatre raies, de grand θ , et d'intensité assez forte, (044), (624), (10 00) et (004). On a ensuite, par essai et erreur, amélioré ces premiers chiffres de façon à rendre minima l'écart entre les valeurs observées et calculées. On arrive ainsi à déterminer des paramètres donnant des angles 2θ calculés (troisième colonne du tableau 3) qui ne diffèrent pas de plus de $0,05^{\circ}$ des valeurs observées, écart qui

est l'ordre de grandeur de la précision avec laquelle on a mesuré 2θ . Les valeurs obtenues pour les paramètres sont alors connues avec une précision que l'on peut évaluer en valeur relative à environ $5/10\,000^{\circ}$.

3. Résultats de la mesure des dimensions de la maille.

Le tableau 4 donne pour tous les échantillons du tableau 1 les dimensions de la maille.

Le caractère pseudo-hexagonal des cordiérites naturelles apparaît nettement à la lecture de ce tableau ; on voit en effet que l'expression $a - b\sqrt{3}$ est très petite variant de $0,12$ à $0,27 \text{ \AA}$, soit moins de 2% de a .

Ce caractère apparaît aussi immédiatement sur le diffractogramme (fig. 2) lui-même où l'on observe un groupement en paquet de certaines raies notamment, vers $2\theta = 29,5^{\circ}$, 34° et 54° . Ces raies multiples se fondraient en une raie unique si la maille était rigoureusement hexagonale ; par exemple les raies 511, 421 et 131 donneraient l'indice de notation hexagonale 21.1 .

TABLEAU 4. — Dimensions de la maille des cordiérites.

N°	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$a-b\sqrt{3}$	Δ^*	$V(\text{\AA}^3)$
1.	17,095	9,728	9,346	0,246	0,27	1554,2
2.	17,083	9,725	9,344	0,239	0,26	1552,3
3.	17,099	9,733	9,336	0,241	0,27	1553,7
5.	17,124	9,735	9,338	0,263	0,29	1556,6
6.	17,100	9,730	9,331	0,248	0,26	1552,5
7.	17,109	9,748	9,329	0,225	0,24	1555,9
8.	17,115	9,738	9,333	0,249	0,27	1555,5
9.	17,110	9,740	9,329	0,240	0,26	1554,7
10.	17,130	9,740	9,331	0,260	0,28	1556,9
11.	17,023	9,762	9,329	0,115	0,12	1550,3
12.	17,147	9,830	9,501	0,122	0,12	1567,8
13.	17,186	9,769	9,315	0,266	0,29	1563,9
14.	17,097	9,731	9,304	0,225	0,25	1554,6
15.	17,100	9,747	9,327	0,218	0,25	1554,5
17.	17,147	9,761	9,318	0,241	0,27	1559,6
18.	17,095	9,761	9,331	0,189	0,24	1557,0
Valeur moyenne du volume de la maille						1556,3
Variation de volume de la maille autour de la						
valeur moyenne						±12,0
36.	9,777	-	9,358	0,000	0,00	
37.	9,762	-	9,340	0,000	0,00	

36, 37..... Maille hexagonale.

En 1957, Miyashiro avait attiré l'attention sur cet aspect des diffractogrammes de la cordiérite, et proposé de mesurer l'écart à la symétrie hexagonale par un indice de distorsion exprimé par (fig. 3) :

$$\Delta = 2\theta_{131} - (2\theta_{421} + 2\theta_{511})/2 \text{ (radiation CuK}\alpha_1\text{)}.$$

Les valeurs de ce paramètre sont aussi données pour chacun de nos échantillons dans le tableau 4.

Pour l'échantillon synthétique préparé par voie sèche ces raies multiples (fig. 3) disparaissent et, à la précision des mesures, la maille est hexagonale. Ce résultat est en accord avec les mesures optiques de Rankin et Merwin (1918) et Sugiura (1951) qui ont étudié des échantillons de cordiérite préparés par cette méthode. Ces auteurs ont, en effet, observé, et nous l'avons vérifié que cette cordiérite synthétique est uniaxe ou presque uniaxe.

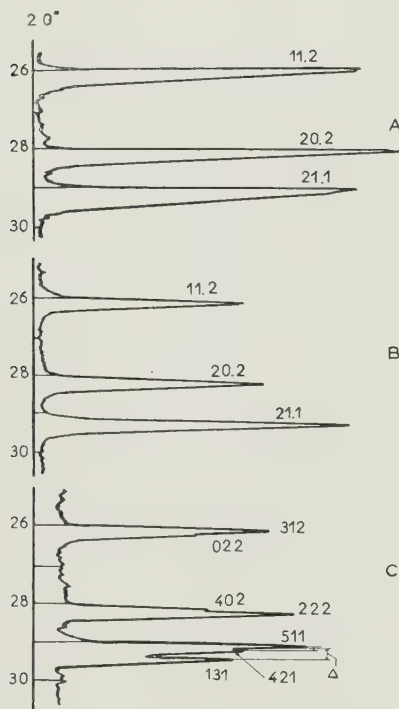


FIG. 3. — Raies 11.2 ; 20.2 ; 21.1 de la cordiérite synthétique préparée par voie hydrothermale (A) et par voie sèche (B) comparés aux raies 312, 022 ; 402, 222 ; 511, 421, 131 ; de la cordiérite naturelle de Risør, Norvège (C). Enregistrement C. G. R. Rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$ monochromatique.

On doit rapprocher de ces cordiérites synthétiques préparées par voie sèche, l'échantillon trouvé dans un sédiment cuit à la suite de l'inflammation fortuite de couches de houille à Bokalo (Indes), qui est également hexagonal, et auquel nous avons avec Miyashiro donné le nom d'indialite pour distinguer cette forme rigoureusement hexagonale, de la cordiérite naturelle.

Pour l'échantillon préparé par synthèse hydros-

thermale la maille est aussi pratiquement hexagonale (fig. 3) on remarque toutefois un élargissement net de la raie 21.1 indiquant une déviation à peine perceptible de la symétrie hexagonale.

4. Discussion.

Il résulte de ces mesures que l'on peut diviser les cordiérites en deux groupes. Dans le premier entrent toutes les cordiérites naturelles, orthorhombiques, mais pseudo-hexagonales, pour lesquelles on a des valeurs $a - b\sqrt{3}$ de l'ordre de 0,12 à 0,29 Å. Dans le second on trouve les cordiérites synthétiques rigoureusement hexagonales (indialite) ou presque hexagonales, pour lesquelles $a - b\sqrt{3} = 0$ ou presque nul.

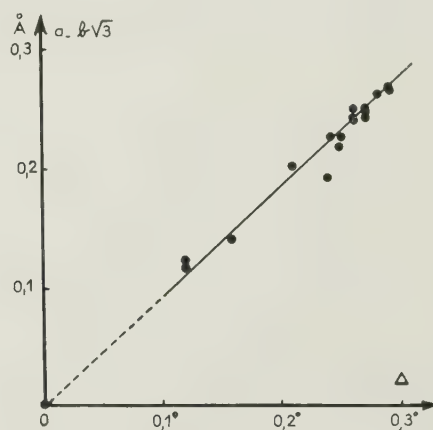


FIG. 4. — Relation entre le coefficient de distortion Δ et $a - b\sqrt{3}$ de la cordiérite.

L'existence de ces deux groupes de cordiérites est très vraisemblablement liée à l'arrangement de l'ion Al qui remplace 1 Si sur 6 dans les anneaux hexagonaux que l'on peut distinguer dans la structure de la cordiérite. Dans les formes orthorhombiques cette substitution se produirait d'une façon ordonnée, alors que dans les cordiérites synthétiques, notamment celles cristallisées à haute température (1 300-1 450° C environ) la substitution s'effectuerait au hasard.

L'écart à la symétrie hexagonale peut être commodément mesuré sur un diffractogramme grâce au coefficient Δ de Miyashiro, sans qu'il soit nécessaire de déterminer les paramètres. Il existe en effet une relation pratiquement linéaire entre Δ et $a - b\sqrt{3}$ comme le montre la figure 4.

Notons enfin que les dimensions de la maille varient très peu pour l'ensemble des échantillons. Le volume de la maille (tableau 4) notamment ne varie pas de plus de $12 \text{ \AA}^3$ autour de la valeur moyenne $1\ 556,3 \text{ \AA}^3$ soit une variation maximum de 0,7 %.

CHAPITRE II.

CONTENU DE LA MAILLE ET FORMULE STRUCTURALE DE LA CORDIÉRITE

1. Mesure des densités.

Le contenu de la maille de chacun de nos échantillons peut être déterminé en utilisant les résultats du chapitre précédent si nous connaissons leur densité.

Nous avons effectué ces mesures en utilisant la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. Les pesées étaient faites avec une balance au 1/100 mg, un soin particulier a été apporté au contrôle de la température et au dégazage de la poudre. Tous les échantillons ont été, au préalable, séchés à l'étuve à 110°C , 10 heures environ pour éliminer l'eau hygroscopique.

Nous avons vérifié que l'on observe une densité constante pour des grains de dimensions comprises entre 20-100 μ et nous avons toujours opéré sur des poudres dont la granulométrie était comprise dans ces limites.

La précision et la reproductibilité des mesures ont été vérifiées en intercalant dans chaque série de mesures la détermination de la densité d'un échantillon de quartz limpide.

Avec ces précautions, les densités que nous avons données dans le tableau 1, en même temps que la composition chimique des échantillons étudiés, ont pu être mesurées avec une précision de $\pm 0,005$. Chacune d'elles représente la moyenne de 5 à 10 mesures.

2. Contenu de la maille.

Grâce à ces données nous avons pu calculer le contenu de la maille de chacun de nos échantillons (tableau 5).

En adoptant la formule structurale de Bragg,



et quatre de ces « molécules » entrant dans la

maille, la somme ΣC des cations contenus dans la maille devrait être égale à 44, alcalis exclus, et la somme des atomes d'oxygène ΣO devrait être égale à 72, sans compter les oxygènes combinés à l'eau.

En fait, l'examen du tableau 5 montre que ces sommes sont systématiquement inférieures, ΣC peut s'abaisser à 42,37, ΣO à 70,55 et leur valeur moyenne est $\Sigma \text{C} = 43,28$ au lieu de 44 et $\Sigma \text{O} = 71,10$ au lieu de 72.

TABLEAU 5. — Contenu de la maille des cordiérites données au tableau I.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	10,00	11,58	11,55	13,62	11,57	11,17	11,2	11,15	11,03	11,41	11,43	11,43
Al	10,40	10,20	10,72	10,72	10,57	10,70	10,60	10,61	11,70	11,91	12,35	12,35
Ti	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Fe ⁺	0,05	0,01	0,12	0,04	0,33	0,22	0,02	0,00	0,44	0,05	0,05	0,05
Mg ⁺	0,01	0,30	1,15	1,41	1,48	1,57	1,97	1,70	2,22	2,40	4,01	4,01
Ka	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,10	0,14	0,07	0,00	0,15	0,08	0,08
Mg	7,10	0,15	0,24	0,30	0,40	0,34	5,9	0,13	5,06	5,11	2,00	2,00
Na	0,00	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Na	0,00	0,00	0,10	0,30	0,12	0,10	0,48	0,08	0,24	0,08	1,74	1,74
K	tr.	0,18	0,18	0,12	0,20	0,10	tr.	0,10	0,10	0,10	0,42	0,42
H ₂ O (H)	0,50	5,47	2,50	5,55	2,41	2,31	0,08	2,77	2,18	3,30	3,00	3,00
ΣC	70,15	71,24	71,13	71,10	71,26	71,20	71,55	71,60	71,57	70,97	71,57	71,57
ΣO	43,51	43,01	43,73	43,18	43,04	43,07	42,45	43,13	43,07	43,13	42,37	42,37
D ₀	1,10	0,70	0,17	0,30	0,74	0,90	1,40	1,02	1,43	1,03	1,43	1,43
D _e	0,01	0,07	0,21	0,02	0,04	0,17	1,05	0,01	0,53	0,09	1,03	1,03
D _{Si}	1,12	0,42	0,07	0,30	0,45	0,73	0,99	0,99	0,17	0,90	0,57	0,57

ΣO : nombre total des atomes d'oxygène liés à Si, Al, Ti, ...Na, K à l'exclusion des atomes d'oxygène liés à l'eau.

ΣC : nombre total des Si, Al, Ti, ...Mg à l'exclusion des atomes de Ca, Na, K.

$D_0 = 72 - \Sigma \text{O}$,

$D_e = 44 - \Sigma \text{C}$.

$D_{\text{Si}} = 20 - \text{Si}$.

Il en est de même pour une série d'échantillons décrits dans la littérature depuis 1900, dont les auteurs ont donné les analyses et les densités (tableau 2). Pour ces échantillons les dimensions de la maille n'étaient pas connues ; nous avons adopté dans les calculs la valeur moyenne de $1\ 556,3 \text{ \AA}^3$ pour le volume de la maille. Ce qui ne peut entraîner d'erreur importante puisqu'on sait que ce volume varie très peu ($\pm 0,7 \%$) d'un échantillon à l'autre.

Ici encore (tableau 6) ΣO et ΣC sont inférieurs à 72 et 44, à l'exception de trois échantillons.

Les valeurs moyennes pour l'ensemble des échantillons sont 71,30 pour ΣO et 43,37 pour ΣC (les écarts types sont 0,499 et 0,374 respectivement).

Il faut remarquer que ces écarts sont statistiquement tout à fait significatifs. En effet, étant donné le nombre d'analyses utilisé il n'y a qu'une chance sur 10^6 pour que le déficit observé sur le nombre total des atomes d'oxygène ΣO

et des cations ΣC soit le fait d'erreurs analytiques fortuites.

On peut alors penser à l'existence d'erreurs systématiques :

1) Les densités sont fausses, les valeurs réelles étant plus grandes que les valeurs mesurées. En raison des précautions prises pour les mesures, il est peu probable qu'il faille accepter cette hypothèse, d'autant que pour retrouver les valeurs de ΣO et ΣC théoriques, il faudrait supposer une erreur considérable : par exemple pour l'échantillon de Haddam (n° 11) la densité devrait être égale à 2,70 alors que nous avons trouvé $2,665 \pm 0,005$.

détecter le fluor sur les échantillons qui présentent un fort déficit d'oxygène (nos 2, 9 et 11) par la méthode pourtant très sensible de la gravure sur verre (A. D. Carnot ; A. Gautier et P. C. Clausmann, 1912) le résultat a été dans les trois cas négatif.

6) On pourrait admettre l'existence d'erreurs systématiques dans les analyses chimiques. Cette hypothèse est très difficile à accepter étant donné le grand nombre d'analyses utilisées (28 analyses) et le fait que la cordiérite ne contient aucun élément dont le dosage soit délicat.

7) La formule chimique suggérée par Bragg est incorrecte.

TABLEAU 6. — Contenu de la maille des cordiérites données au tableau 2.

Nos.	15	20	21	22	25	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Si	19,14	11,79	26,11	20,00	19,05	19,44	19,05	20,01	19,14	20,00	19,49	20,22	19,62	13,76	20,19	11,79	20,08
Al	15,86	15,26	14,92	10,24	15,78	15,72	15,65	15,00	10,17	12,44	15,40	15,12	15,09	14,18	10,10	10,26	15,18
Ti	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	11,0	0,00
Fe ²⁺	0,02	0,02	0,30	0,42	0,26	0,24	0,54	0,88	-	0,08	0,42	0,78	0,08	0,82	0,10	0,10	-
Fe ³⁺	1,35	1,36	1,39	1,45	1,48	1,52	1,65	1,78	1,90	2,19	2,30	2,42	2,40	2,45	2,71	2,99	3,40
Mn	-	-	-	-	-	0,02	-	0,11	0,04	0,03	-	0,35	0,14	0,45	0,02	0,09	0,01
Mg	6,00	0,74	6,72	4,07	6,05	6,09	5,45	5,24	5,77	5,42	4,55	5,77	4,73	4,23	4,23	4,00	4,24
Ca	0,00	-	0,10	0,24	-	-	0,19	0,65	-	0,56	0,12	0,45	0,26	0,01	0,07	-	-
Na	0,20	0,16	0,16	-	-	0,09	0,12	0,12	-	-	-	0,08	-	-	0,08	0,18	0,12
K	0,20	0,22	0,04	-	-	tr.	0,12	0,04	-	-	-	-	-	-	0,10	0,00	0,00
H ₂ O(±)	3,69	2,74	5,15	2,93	2,21	3,67	3,26	2,73	2,34	1,40	1,84	4,34	2,55	3,17	5,05	0,92	2,00
ΣO	70,70	70,85	71,71	72,07	71,69	71,00	71,79	71,49	71,82	71,27	70,81	71,77	70,37	71,15	71,95	72,16	71,00
ΣC	43,19	43,21	43,43	43,74	44,02	43,53	43,77	43,25	43,70	43,51	43,03	43,44	42,57	43,24	43,58	43,08	43,21
D _o	1,30	1,15	0,45	0,07	0,11	1,00	0,21	0,51	0,18	0,73	1,19	0,25	1,13	0,17	0,05	0,10	0,41
D _{Si}	0,81	0,79	0,52	0,70	0,02	0,47	0,21	0,75	0,24	0,49	0,97	0,56	1,41	0,77	0,42	0,02	0,50
α_{Si}	0,00	0,21	-0,11	-0,06	0,15	0,06	0,15	-0,01	0,36	0,00	0,51	-0,22	0,30	0,24	-0,19	0,21	-0,08

2) La faible valeur des densités observées pourrait aussi s'expliquer par la présence d'eau hygroscopique fixée à l'extérieur de la maille. Les échantillons ayant été chauffés avant chaque mesure à 110° C, 10 heures environ, cette éventualité doit être exclue.

3) La faible valeur des densités observées pourrait être aussi expliquée par l'existence de quelques inclusions liquides ou gazeuses, dans les cristaux. Nous avons reconnu à l'aide du microscope, à fort grossissement, que la quantité des inclusions liquides ou gazeuses dans nos échantillons de cordiérite est très petite, et ne doit pas dépasser 0,1 %.

4) Les dimensions trouvées pour la maille sont fausses. Cette hypothèse est encore plus improbable que pour la densité, étant donné la précision des mesures (précision estimée 5/10 000°).

5) Il existe dans la cordiérite du fluor qui n'a pas été dosé. Dans ce cas en effet, l'analyse ferait apparaître 1 atome d'oxygène là où il y a en réalité 2 atomes de fluor, et la somme $\Sigma (O + F)$ pourrait ainsi approcher de la valeur théorique. Remarquons toutefois que ceci n'expliquerait pas le déficit des cations. Nous avons tenté de

Nous nous sommes arrêtés à cette hypothèse et nous allons voir comment on peut modifier cette formule pour obtenir un meilleur accord avec les faits expérimentaux.

3. Établissement d'une nouvelle formule structurale.

On est guidé dans le choix de cette nouvelle formule par une relation remarquable entre le déficit en oxygène et le déficit en cations. On voit en effet dans les tableaux 5 et 6 que D_o et D_{Si} varient en gros d'une façon parallèle. Cette relation est encore plus nette si l'on considère D_o et le déficit en silicium $D_{Si} = 20 - Si$ qu'on a représenté graphiquement dans la figure 5. On voit qu'il existe une relation linéaire approchée entre D_o et D_{Si} .

Le coefficient de corrélation D_o et D_{Si} a la valeur 0,61 ; il y a donc une corrélation significative entre ces deux variables et les points expérimentaux se groupent, comme le montre la figure 5, autour d'une ligne droite d'équation

$$D_{Si} = \frac{1}{2} D_o.$$

En résumé il existe entre D_o et D_{Si} une relation statistique que l'on peut écrire à très peu près

$$D_o = 2 D_{Si} \dots \dots \dots (I)$$

C'est-à-dire que, en gros, chaque fois que dans la maille il manque un atome de Si, il manque 2 atomes d'oxygène.

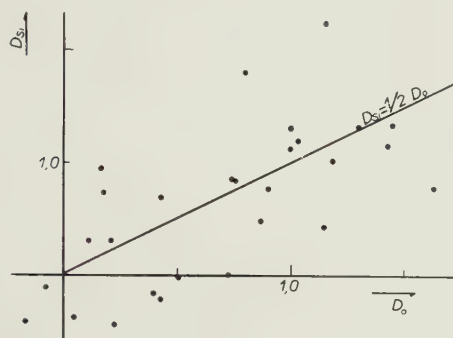
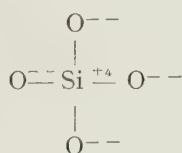


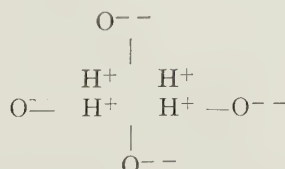
FIG. 5. — Relation entre D_{Si} et D_o dans les cordiérites naturelles.

Cette relation remarquable suggère que l'eau pourrait entrer dans la structure de la cordiérite, en substituant certains tétraèdres SiO_4 , comme cela a déjà été proposé pour divers silicates, la série grossulaire ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) - Hibschite ($Ca_3Al_2Si_2O_{10} \cdot 2H_2O$) et l'Aluminate tricalcique hexahydraté ($Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$), notamment (Flint, McMurdie et Wells, 1942).

A la place d'un tétraèdre normal



On aurait un tétraèdre « hydraté »



Dans cette hypothèse, l'oxygène de l'eau pourrait venir compléter, au chiffre théorique 72, le contenu en atomes d'oxygène de la maille. De plus la relation (I) s'explique immédiatement ; si l'on calcule, en effet, le contenu de la maille

sans tenir compte de l'eau, à chaque tétraèdre « hydraté » il correspond un déficit de 2 atomes d'oxygène (les 2 atomes d'oxygène liés aux hydrogènes et de 1 cation de Si occupant normalement le centre du tétraèdre).

Pour que cette hypothèse soit admissible, il faut encore qu'il existe dans chaque échantillon suffisamment d'eau pour occuper dans la structure les positions que nous venons d'indiquer. Pour vérifier ce point, nous avons, pour chaque échantillon, rapporté à une maille, d'une part, la quantité d'eau donnée par l'analyse chimique (tableau 7, colonne 1), d'autre part la quantité d'eau nécessaire pour occuper la totalité des « sites tétraédriques » disponibles (colonne 2). L'examen de ce tableau montre qu'il y a toujours assez d'eau pour saturer ces « sites tétraédriques » à l'exception des cordiérites volcaniques dont il sera question plus loin.

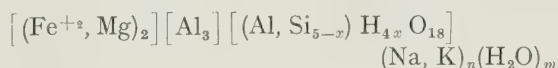
TABLEAU 7. — Les deux sortes d'eau de la cordiérite.

No:	A eau totale	B eau "tétraédrique"	C : B eau contenue dans les canaux
1.	2,50	1,15	1,43
2.	3,47	0,76	2,71
3.	2,30	0,17	2,13
4.	3,55	0,90	2,65
6.	2,41	0,74	1,67
7.	2,91	0,80	2,11
8.	2,88	1,45	1,43
9.	2,72	1,00	1,72
10.	2,18	0,43	1,75
11.	3,38	1,05	2,33
12.	3,80	1,43	2,37
19.	3,69	1,30	2,39
20.	2,74	1,15	1,59
21.	3,15	0,43	2,71
22.	2,93	0,00	2,93
23.	2,21	0,11	2,10
24.	3,67	1,00	2,67
25.	3,26	0,21	3,05
26.	2,73	0,51	2,22
27.	2,34	0,18	2,16
28.	1,40	0,73	0,67
29.	1,84	1,19	0,65
30.	2,34	0,23	2,11
31.	2,53	1,63	0,90
32.	3,17	0,87	2,30
33.	3,05	0,05	3,00
34.	0,92	0,00	0,92
35.	2,00	0,40	1,60

A : eau totale. B : eau tétraédrique. C : eau contenue dans les canaux.

Il existerait donc dans la cordiérite deux sortes d'eau. De l'eau liée à la structure, dans les groupements tétraédriques, et de l'eau plus libre que l'on pourrait placer selon la suggestion de plusieurs auteurs dans les canaux de la structure.

Il faudrait donc écrire sa formule structurale idéalisée :



En ce qui concerne la position des alcalis dans la structure, peut-être faut-il admettre avec les auteurs précédents (Gossner et Mussnug, Bragg, Takane et Takeuchi, Byström) qu'ils occupent des positions vacantes dans les canaux.

Cette formule s'applique à la plupart des cordiérites, sauf toutefois aux échantillons d'origine volcanique qui sont anhydres ; peut-être faut-il admettre dans ce cas que ces cordiérites ont cristallisé avec de l'eau qu'elles ont perdu plus tard, par exemple au moment de l'arrivée au jour de la lave.

4. La nouvelle formule structurale de la cordiérite et les données de la déshydratation thermique.

Si les conclusions avancées dans le paragraphe précédent sont exactes, on devrait pouvoir mettre en évidence les deux sortes d'eau présentes dans la cordiérite par l'analyse thermopondérale. Dans ce but nous avons enregistré la déshydratation de quelques échantillons à la thermobalance (figure 6 a) dans les conditions suivantes : vitesse de chauffage 300° C/heure ; diamètre des grains : quelques dizaines de microns.

Dans tous les cas on observe une perte continue de poids dès la température ambiante, mais

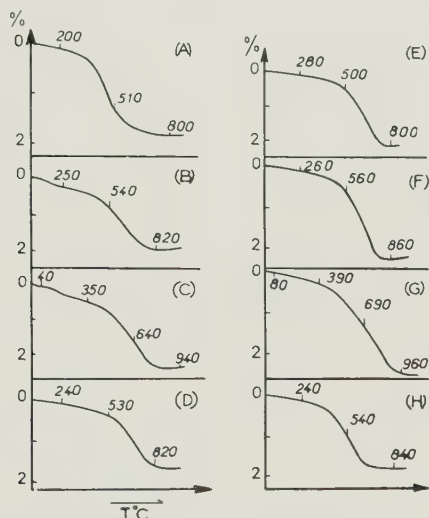


FIG. 6 (a). — Reproduction des courbes de thermobalance des cordiérites enregistrées avec une vitesse de chauffage de 300° C/h : (A) Laramie, (B) Madagascar, (C) mont Bity, (D) Ankaditany, (E) Haddam, (F) Sugama, (G) Kragerø, (H) synthétique par voie hydrothermale.

Les ordonnées sont graduées en pourcentages du poids initial en fonction de prises d'essai.

le phénomène est très lent. Il accélère brusquement vers 500° C, et c'est à partir de cette température que la majeure partie de l'eau s'élimine. En général l'accélération de la perte de poids vers 500° C est si brusque qu'elle se traduit par une brisure sur les courbes.

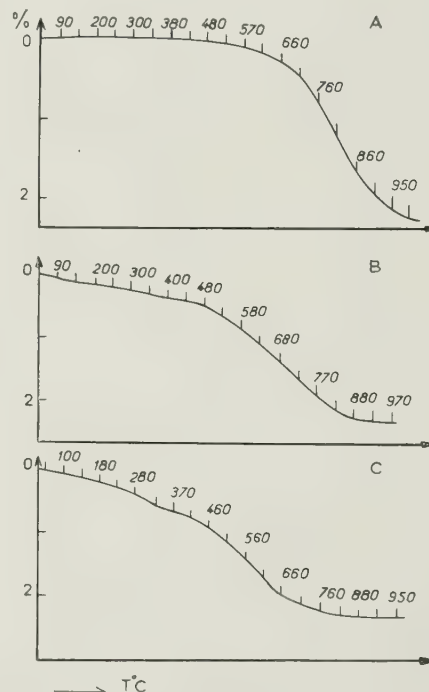


FIG. 6 (b). — Reproduction des courbes de thermobalance de la cordiérite de Kragerø, montrant l'effet de la dimension des grains sur l'allure de la déshydratation. Enregistrées avec une vitesse de chauffage 50° C/h : (A) grains de 300-800 μ (B) grains de 20-80 μ (C) grains plus fins que 10 μ.

Les ordonnées sont graduées en pourcentages du poids initial en fonction de prises d'essai.

Ces résultats ne s'expliqueraient guère si la totalité de l'eau de la cordiérite était présente dans les canaux de la structure. Au contraire s'il existe, comme nous le supposons, deux sortes d'eau dans la cordiérite, la perte de poids dès la température ambiante pourrait s'expliquer par le départ de l'eau des canaux ; la perte de poids rapide vers 500° C, par le commencement du départ de l'eau engagée dans les tétraèdres.

Il est difficile de séparer quantitativement ces deux sortes d'eau d'après les courbes de thermobalance. En effet, la perte de poids à basse température se produit à vitesse sensiblement constante et lente ; s'il est probable que le point anguleux que l'on observe sur les courbes

vers 500°C est dû au commencement du départ de l'eau tétraédrique, il est certain qu'il ne coïncide pas avec la fin de la déshydratation de l'eau contenue dans les canaux.

Si l'on diminue la vitesse de chauffage ou la dimension des grains, on constate d'abord, comme il est normal que la température de déshydratation s'abaisse. De plus la séparation en deux types d'eau s'accroît (fig. 6 b), mais on n'arrive jamais à la séparer complètement.

On constate donc grâce à cette méthode d'étude l'existence de deux sortes d'eau dans la cordiérite dont l'une est plus fortement liée à la structure. On peut penser que ces deux types d'eau sont ceux dont l'étude chimique a conduit à admettre l'existence.

CHAPITRE III.

TRANSFORMATION BASSE—HAUTE TEMPÉRATURE DE LA CORDIÉRITE

On peut diminuer les indices de réfraction de la cordiérite (A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, 1955) par un chauffage rapide (10 minutes) à 1 000°C ; en même temps, en général, l'angle 2V des axes optiques augmente. Ce changement affecte tous les échantillons, sauf ceux d'origine volcanique comme on le voit dans le tableau 8. Ces auteurs en ont

conclu qu'il existait deux formes de cordiérite qu'ils ont distinguées sous les noms de cordiérite basse-température (BT) et haute-température (HT). On doit admettre que les échantillons volcaniques se trouvent déjà à l'état naturel sous la forme HT.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'élucider la nature de cette transformation.

1. Variation des dimensions de la maille dans la transformation basse température — haute température.

La transformation ne s'accompagne pas de la destruction de l'édifice cristallin, qui reste orthorhombique. Nous avons mesuré en suivant la méthode décrite au chapitre I les paramètres de quelques-uns de nos échantillons transformés en la forme HT. Le tableau 9 donne les dimensions de leurs mailles dans les formes HT et, à titre de comparaison, celles de BT. On voit que la transformation ne s'accompagne que d'une variation extrêmement petite des paramètres (variation relative de 0,3 % au maximum), à peine supérieure aux erreurs de mesures. Il semble toutefois que l'indice de distorsion Δ (ou $a - b\sqrt{3}$) ait tendance à augmenter dans la transformation BT $\rightarrow$ HT.

TABLEAU 9. — Variation des dimensions de la maille dans la transformation BT-HT.

no	$a(\text{\AA})$		$b(\text{\AA})$		$c(\text{\AA})$		$a-b\sqrt{3}(\text{\AA})$		Δ	
	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT
1.	17,095	17,196	9,728	9,740	9,345	9,341	0,246	0,245	0,27	0,27
9.	17,110	17,111	9,740	9,739	9,329	9,331	0,240	0,242	0,26	0,29
11.	17,023	17,047	9,762	9,762	9,329	9,324	0,115	0,138	0,12	0,16
12.	17,147	17,167	9,850	9,804	9,301	9,306	0,122	0,200	0,12	0,21
15.	17,179	17,112	9,731	9,728	9,354	9,354	0,225	0,252	0,25	0,29
16.	17,135	17,152	9,761	9,761	9,331	9,327	0,189	0,243	0,24	0,27

TABLEAU 8. — Variation des propriétés optiques à la suite du traitement thermique (à l'air libre) de la cordiérite.

No:	n_D		n_a		n_g		$2V$ autour de N_p	
	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT
1.	1,554	1,525	1,579	1,530	1,543	1,535	77°	77° (90°)
2.	1,537	1,523	1,543	1,527	1,548	1,533	92	100 (105)
3.	1,534	1,528	1,536	1,534	1,545	1,539	89	(96)
4.	1,541	1,529	1,545	1,535	1,547	1,540	70	(85)
5.*	—	—	1,537	1,537	—	—	69	83
6.	1,535	1,530	1,541	1,536	1,545	1,541	73	(90)
7.	1,542	1,531	1,546	1,537	1,551	1,541	68	(80)
8.	1,535	1,532	1,542	1,537	1,554	1,543	72	62
9.	1,539	1,530	1,544	1,535	1,547	1,541	68	80 (80)
10.	1,541	1,533	1,546	1,538	1,551	1,543	70	
11.	1,551	1,536	1,560	1,543	1,562	1,548	42	66 (70)
12.	1,560	1,550	1,574	1,555	1,578	1,558	55	67 (70)
13.*	1,537	1,537	1,542	1,542	1,545	1,545	98	98

BT : propriétés à l'état naturel.

HT : propriétés des échantillons chauffés à l'air libre à 1 000°C pendant 10 mn.

Les valeurs de 2V entre parenthèses sont les valeurs de 2V des échantillons chauffés à l'air libre à 1 000°C pendant 2 h.

* : échantillon d'origine volcanique.

2. La transformation BT $\rightarrow$ HT est-elle liée à la déshydratation ?

Si l'on compare les conditions de chauffage qui provoquent la transformation cordiérite BT $\rightarrow$ HT et les données de la déshydratation thermique du chapitre précédent, il apparaît que ces conditions de chauffage doivent suffire à déshydrater complètement le minéral. On peut donc penser que c'est cette déshydratation qui est la cause de la transformation.

Pour le vérifier, nous avons étudié simultanément la déshydratation et les propriétés

optiques des deux échantillons n° 1 et n° 2. Après broyage en grains de quelques dizaines de microns, ces deux échantillons ont été portés

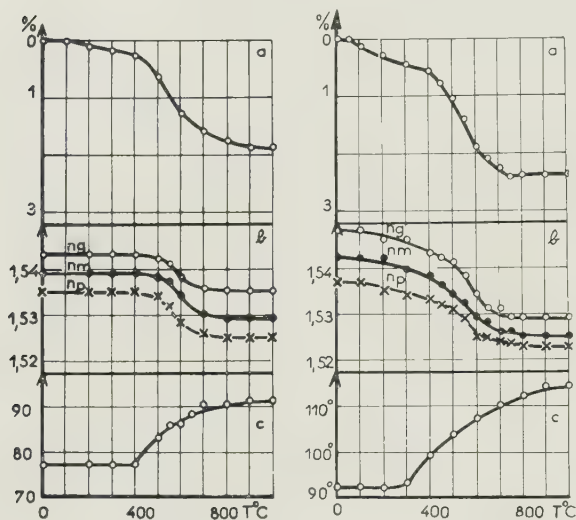


Fig. 7. — Perte du poids par chauffage et variation des propriétés optiques des cordiérites de Laramie (gauche) et de Kragero (droite). Les ordonnées du graphique de perte du poids sont graduées en pourcentages du poids initial.

a : perte de poids ; b : indices ; c : $2V(n_p)$.

successivement, et pendant une durée de 2 jours, à une série de températures échelonnées entre la température ambiante et $1\,000^{\circ}\text{C}$.

Entre chaque palier de température les échantillons ont été refroidis, et l'on a déterminé leur masse (d'où l'on déduit la teneur en eau) et les indices de réfraction par la méthode de l'immersion. On a également mesuré l'angle $2V$ des axes optiques. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement en fonction de la température de chauffage dans la figure 7.

On voit qu'il existe, dans l'ensemble, un excellent parallélisme entre la variation des propriétés physiques caractérisant la transformation BT $\rightarrow$ HT et la déshydratation.

Si, pour les indices de réfraction le parallélisme est parfait, la variation de l'angle $2V$ des axes optiques est un peu en avance sur la déshydratation. Mais ceci peut s'expliquer par l'extrême sensibilité de l'angle $2V$ à de très petits changements des indices de réfraction.

La déshydratation de la cordiérite n'est cependant pas le seul phénomène responsable de la transformation. Il s'y ajoute l'oxydation du fer ferreux contenu dans l'échantillon.

Le tableau 10 montre l'importance de ce phé-

nomène pour quelques échantillons convertis à la forme HT par chauffage à $1\,000^{\circ}\text{C}$ pendant 10 minutes ou 1 heure ; on remarquera que la majeure partie de l'oxydation se produit pendant les 10 premières minutes de chauffage et qu'elle ne progresse plus ensuite beaucoup.

TABLEAU 10. — Oxydation du fer ferreux dans la transformation BT-HT de la cordiérite.

Teneur en FeO
et degré d'oxydation du produit chauffé

N°	% FeO à l'état naturel	1000°C 10 min.		1000°C 1h.		1000°C 24h.		800°C 1h.	
		A	B	A	B	A	B	A	B
1.	2,59	2,3 ⁸	12	2,1 ⁵	19	-	-	-	-
2.	2,89	1,6	46	1,6	45	1,4 ⁸	53	2,3 ⁸	22
3.	3,43	3,5	0	3,3	1	-	-	-	-
4.	4,18	2,1	48	2,1	48	2,2	47	2,8	36
6.	4,4	4,3	5	-	-	3,8	16	-	-
7.	4,89	4,0	20	-	-	-	-	-	-
8.	4,91	4,4	12	4,3	14	-	-	-	-
9.	5,04	4,0	22	4,0	22	3,4	33	4,2	18
10.	6,4	6,0	9	-	-	-	-	-	-
11.	7,12	5,2	27	5,1	27	5,1	27	5,7	21
12.	11,53	9,5	20	8,5	28	6,5	45	8,8	25

A : pourcentage de FeO dans le produit

B : (pourcentage de FeO oxydé)/(pourcentage de FeO initial) $\times 100$.

TABLEAU 10 bis. — Oxydation du fer ferreux en fonction de la température de chauffage (cordiérite de Haddam n° 11).

temp ^{re} anne.	A	B
350° C	0,0	0,0
400	0,30	0,8
500	0,40	3
600	1,05	17
700	1,56	19
800	2,35	21
900	2,40	25
1000	2,41	27
	2,42	27

1^{re} colonne : température de chauffage (I h.)

2^e colonne : Diminution du poids (%).

A : pourcentage de FeO dans le produit.

B : (pourcentage de FeO oxydé)/(pourcentage de FeO initial) $\times 100$ (oxydation complète = 100).

Cette oxydation se produit principalement entre 400° et 500°C , au moment du départ de l'eau « tétraédrique » ; le tableau 10 bis montre ce fait pour l'échantillon de Haddam (n° 11).

Finalement il ne fait pas de doute que la transformation BT $\rightarrow$ HT est liée à un changement dans la composition chimique de l'échantillon, correspondant, pour l'essentiel, à une perte d'eau et accessoirement à une fixation d'oxygène.

On peut calculer la variation des densités et des indices de réfraction dans la transformation BT-HT uniquement à partir de ces changements de la composition chimique.

En ce qui concerne les *densités*, le volume de la maille ne changeant pratiquement pas dans la transformation, la variation des densités ne doit pas dépendre que de ce qui sort de la maille (l'eau) et de ce qui y entre (l'oxygène) ; on peut donc la calculer sans peine. Le tableau 11 groupe pour quelques échantillons les données nécessaires à ce calcul ; on voit qu'il y a un bon accord entre $\Delta d = d_{BT} - d_{BT}$ calculé (colonne 3) et Δd mesuré (colonne 4).

TABLEAU 11. — Calcul de la densité de la cordiérite de HT à partir des données chimiques et de la densité de la forme BT.

No:	d_{BT}	h	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$d_{BT_{obs.}}$	$d_{HT_{cal.}}$
1.	2,572	1,88	0,048	0,042	2,530	2,526
2.	2,593	2,31	0,060	0,058	2,535	2,535
3.	2,584	1,72	0,044	0,043	2,540	2,541
4.	2,579	2,42	0,065	0,062	2,520	2,517
6.	2,581	1,81	0,047	0,041	2,534	2,540
7.	2,620	2,02	0,053	0,040	2,583	2,567
8.	2,586	2,20	0,057	0,033	2,533	2,529
9.	2,586	2,03	0,052	0,036	2,550	2,534
10.	2,618	1,62	0,042	0,039	2,576	2,579
11.	2,655	2,23	0,059	0,064	2,591	2,596
12.	2,732	2,47	0,067	0,064	2,668	2,665

h : perte de poids au chauffage.

$$d_{cal} : \Delta d_{cal}$$

$$d_{obs} : \Delta d_{obs}$$

En ce qui concerne les *indices de réfraction* le calcul est plus compliqué puisqu'il n'existe pas de relation directe entre le contenu de la maille et les propriétés optiques. En première approximation on peut pourtant utiliser dans ce but les réfractivités spécifiques.

Nous avons conduit les calculs en utilisant la formule de Gladstone-Dale :

$$R = \frac{n - 1}{d} = \sum r_i p_i$$

ici R : réfractivité spécifique

$\bar{n}$: indice moyen de réfraction ($= (n_p + n_m + n_g)/3$)

d : densité

r_i : réfractivité spécifique des oxydes constituants

p_i : pourcentage des oxydes constituants.

Les réfractivités spécifiques données par Larsen et Berman (1934) sont pour

FeO.	0,187
Fe ₂ O ₃	0,308
H ₂ O.	0,340

Le tableau 12 permet de comparer la variation de l'indice moyen accompagnant la transformation que l'on a observé et celui obtenu par cette méthode de calcul (1). L'accord est satisfaisant.

TABLEAU 12. — Calcul des indices de réfraction des cordiérites HT à l'aide des réfractivités spécifiques.

No:	$\bar{n}_{BT}$	$\bar{n}_{HT}$	p_h	p_f	$p_{f'}$	$p_{f''}$	d_{BT}	d_{HT}	$\bar{n}_{HT_{cal.}}$	$\bar{n}_{HT_{obs.}}$
1.	1,539	0,2096	1,92	2,59	2,3	0,38	2,572	2,530	1,525	1,530
2.	1,542	0,2092	2,45	2,89	1,6	1,52	2,593	2,535	1,525	1,527
3.	1,538	0,2082	1,73	3,43	3,5	0,06	2,584	2,541	1,523	1,534
4.	1,545	0,2115	2,64	4,18	2,1	2,37	2,579	2,520	1,533	1,535
6.	1,540	0,2092	1,81	4,4	4,3	0,2	2,581	2,540	1,525	1,532
7.	1,546	0,2084	2,13	4,89	4,0	1,11	2,620	2,583	1,534	1,536
8.	1,545	0,2108	2,27	4,91	4,4	0,69	2,586	2,533	1,532	1,534
9.	1,543	0,2097	2,15	5,04	4,0	1,22	2,586	2,550	1,531	1,535
10.	1,546	0,2086	1,6	6,4	6,0	0,2	2,618	2,579	1,533	1,538
11.	1,558	0,2107	2,45	7,12	5,2	2,29	2,655	2,596	1,545	1,542
12.	1,571	0,2090	2,66	11,02	9,5	1,98	2,732	2,665	1,552	1,554

$$R_{BT} \text{ réfractivité spécifique de la forme BT} = \left(\frac{\bar{n}_{BT_{obs}} - 1}{d_{BT}} \right)$$

p_h : % de H₂O (+), p_f : pourcentage de FeO, dans la forme

BT, $p_{f'}$: % de FeO dans la forme HT,

$p_{f''}$: augmentation du % de Fe₂O₃ dans la forme HT.

En conclusion on voit donc qu'il y a non seulement parallélisme entre la variation des propriétés physiques et les changements chimiques qui accompagnent la transformation BT-HT, mais que la variation de ces propriétés physiques peut être calculée en faisant uniquement appel à ces changements chimiques.

(1) Exemple de calcul de $\bar{n}_{HT}$ de la cordiérite à partir des données du tableau 12 A.

$$\frac{\bar{n}_{BT} - 1}{d_{BT}} = R_{BT} = \sum r_i p_i' + p_h r_{H_2O} + p_f r_{FeO}$$

p_i' : pourcentages des oxydes constituants outre que FeO, H₂O dans la forme BT.

x g de la cordiérite devient x g après chauffage

x : (masse de l'eau partie) — (masse d'oxygène entrée) = (h du tableau 11).

Les p_i' deviennent p_i'' après déshydratation et sont données par la formule :

$$p_i'' = \frac{p_i'}{1 - x}$$

On a donc pour la forme HT.

$$\frac{\bar{n}_{HT} - 1}{d_{HT}} = \sum p_i' r_i + p_f' r_{FeO} + p_f'' r_{Fe_2O_3}$$

$$= \frac{1 - x}{1} \sum p_i' r_i + p_f' r_{FeO} + p_f'' r_{Fe_2O_3}$$

$$= \left(\frac{R_{BT} - p_h r_{H_2O} - p_f r_{FeO}}{1 - x} \right) + p_f' r_{FeO} + p_f'' r_{Fe_2O_3}$$

On en déduit $\bar{n}_{HT} = R_{HT} d_{HT} + 1$.

3. Équilibre entre les formes BT et HT en fonction de la pression d'eau et de la température.

Puisque la transformation BT-HT est une déshydratation, on peut supposer qu'il existe entre ces deux formes un équilibre que l'on peut écrire



Si à la forme basse température était associée une quantité d'eau stœchiométriquement déterminée, et si les cordiérites BT et HT formaient deux phases distinctes cet équilibre serait univariant, et ces deux phases ne coexisteraient, à une température donnée, que sous une pression d'eau donnée.

En fait, nous savons que les choses sont beaucoup plus compliquées puisque l'eau occupe dans la cordiérite deux positions cristallographiques différentes ; de plus, il n'est pas sûr que l'on puisse considérer les deux formes BT et HT comme thermodynamiquement distinctes. On peut néanmoins penser qu'en plaçant une cordiérite HT sous une pression d'eau élevée, on arrivera à la réhydrater, et à la transformer en la forme BT. Nous allons montrer que cette opération est possible, et même qu'il existe un équilibre pseudo-univariant entre les deux formes.

Les essais ont porté sur deux échantillons provenant l'un de Laramie Range, Wyoming, U. S. A. (n° 1) et l'autre de Madagascar (n° 6) ; ils ont été choisis pour leur faible teneur en fer, de façon à pouvoir négliger les changements éventuels dans le degré d'oxydation de cet élément. Nous avons ultérieurement utilisé les échantillons de mont Bity, Madagascar (n° 9), de Haddam, Connecticut, U. S. A. (n° 11) et de Sugama, Dept. de Fukushima, Japon (n° 12) pour examiner l'effet de la teneur en fer, et de l'indice de distorsion Δ sur cet équilibre.

On utilise ces échantillons soit à l'état naturel (BT), soit après transformation en la forme HT par chauffage à 1 000° C.

Dans les deux cas ils sont d'abord réduits en grains d'environ 50 microns ; quelques centaines de milligrammes de cette poudre sont alors placés dans un petit creuset de platine, qui est lui-même introduit avec une quantité mesurée d'eau distillée dans un autoclave du type décrit par J. Wyart et G. Sabatier (1957), dont le volume intérieur est de 36 cm³. L'autoclave est mis à chauffer dans un four dont la température est maintenue constante à $\pm 10^\circ$ C près pendant un

temps variable, indiqué pour chaque essai dans les tableaux 13 à 17. La pression est déduite de la quantité d'eau contenue dans l'autoclave en utilisant les tables de Kennedy (1950). Puis l'autoclave est refroidi (pour une température de 700° C, ce refroidissement dure environ 6 heures) et ouvert. On mesure sur chaque produit la teneur en eau, les indices de réfraction et l'angle $2V$ des axes optiques.

TABLEAU 13. — Essais à partir de la cordiérite de Laramie Range (n° 1).

Propriétés du produit.

no.	1° C.	2° C.	t	A	B	n_p	n_m	n_g	$2V(-)$	h	C
1-1	800	800	1	BT	c	1,534	1,539	1,543	75°	1,9	1
1-2	800	700	2	"	"	1,530	1,534	1,538	90	1,1	11
1-3	800	500	2	"	"	1,530	1,534	1,538	81	1,0	11
1-4	800	400	1	"	"	1,529	1,531	1,535	85	0,2	111
1-5	800	200	1	"	"	1,526	1,530	1,535	90	0,1	111
1-6	800	100	1	"	"	1,526	1,530	1,535	95	0,1	111
1-7	700	1200	2	"	"	1,534	1,539	1,543	79	1,3	1
1-8	700	800	2	"	"	1,534	1,539	1,543	74	1,9	1
1-9	700	800	2	"	"	1,534	1,539	1,543	81	1,8	1
1-10	600	500	2	"	"	1,530	-	1,539	83	1,0	11
1-11	700	400	2	"	"	1,530	1,534	1,538	89	1,0	11
1-12	700	300	2	HT	"	1,530	1,534	1,538	77	0,8	11
1-13	700	200	2	BT	"	1,530	1,534	1,538	90	0,8	11
1-14	600	100	2	"	"	1,529	1,532	1,536	92	0,1	111
1-15	700	400	7	"	"	1,530	1,534	1,538	80	1,1	11
1-16	600	1000	2	"	"	1,525	1,533	1,543	73	1,3	1
1-17	600	1000	2	HT	"	1,532	1,539	1,545	96	1,3	1
1-18	600	400	7	BT	"	1,534	-	1,543	82	1,7	1
1-19	600	500	2	"	"	1,534	1,539	1,543	94	-	1
1-20	600	200	2	"	"	1,530	1,534	1,538	84	1,6	11
1-21	600	100	2	"	"	1,530	-	1,539	84	1,1	11
1-22	550	300	5	"	"	1,532	-	1,540	83	1,9	1
1-23	550	100	3	"	"	1,534	-	1,543	84	1,3	11
1-24	500	1600	7	"	"	1,534	1,539	1,543	72	1,9	1
1-25	500	1500	14	HT	c+m	1,537	1,540	1,544	59	-	1°
1-26	500	1200	14	BT	c	1,534	1,539	1,543	75	1,9	1
1-27	500	800	7	"	"	1,534	-	1,543	-	1,8	1
1-28	450	1200	7	HT	c+m	-	-	1,543	-	-	1°
1-29	450	800	7	BT	"	-	-	-	71	-	1°

t : durée du chauffage en jours. A : forme de la cordiérite à partir de laquelle l'essai a été effectué. B : phases dans le produit après l'essai (c : cordiérite seule c + m : un peu de matière micacée et beaucoup de cordiérite). C : domaines correspondant à la figure 8 et 9. h : % de perte de poids par chauffage à 1 000° C.

Propriétés de la cordiérite de Laramie Range à l'état naturel :

$$n_p = 1,534, \quad n_m = 1,539, \quad n_g = 1,543, \quad 2V(-) = 73^\circ, \\ \text{H}_2\text{O} = 1,92 \%$$

ses propriétés deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,525, \quad n_m = 1,530, \quad n_g = 1,535, \quad 2V(-) = 90^\circ, \\ \text{H}_2\text{O} = 0,0 \%$$

Les résultats détaillés de ces essais sont donnés dans les tableaux 13 à 17.

Dans la figure 8, on a représenté dans un graphique pression-température, les résultats obtenus avec l'échantillon n° 1. On a figuré chaque essai par un rond noir lorsque la teneur en eau, et les indices de réfraction étaient, après l'expérience, égaux à ceux de l'échantillon naturel ; par une croix lorsqu'après essai la teneur en eau était nulle, ou presque nulle, et les indices de

réfraction étaient égaux à ceux de la forme HT ; par un rond blanc lorsque la teneur en eau et les indices étaient intermédiaires entre les valeurs relatives aux formes BT et HT. On peut distinguer dans cette figure trois domaines.

Dans le domaine (I) (haute pression et basse température) les indices de réfraction et la teneur en eau ne changent pas lorsque l'on part d'un échantillon BT. C'est le domaine de stabilité de la forme BT. En partant d'échantillons

TABLEAU 14. — Essais à partir de la cordiérite de Madagascar (n° 6).

Propriétés du produit.												
No:	T°C	p ^{bars}	t	A	B	n _p	n _m	n _g	2V(-)	h	g	C
M-1	800	800	1	BT	c	1,535	1,541	1,545	-	1,8	1	
M-2	"	500	"	"	"	1,534	1,540	1,543	85°	1,4	II	
M-3	"	400	"	"	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-4	"	200	"	"	"	1,530	1,536	1,541	90	0,1	III	
M-5	700	1000	2	"	"	1,535	-	1,545	71	1,8	I	
M-6	"	600	"	"	"	1,535	-	1,545	-	1,7	I	
M-7	"	600	7	HT	"	1,535	1,541	1,545	-	1,9	I	
M-8	"	400	2	BT	"	1,535	1,541	1,545	86	1,8	I	
M-9	"	400	7	HT	"	1,535	1,541	1,545	75	1,8	I	
M-10	"	300	5	BT	"	1,534	1,539	1,544	80	1,3	II	
M-11	"	100	2	"	"	1,532	1,538	1,543	80	1,2	II	
M-12	600	1000	4	HT	"	1,536	1,542	1,547	71	2,0	I	
M-13	"	400	2	BT	"	1,535	1,541	1,545	73	1,8	I	
M-14	"	300	7	"	"	1,532	-	1,542	81	0,8	II	
M-15	500	200	7	HT	c+m	-	-	-	-	-	II	
M-16	"	3500	4	"	"	1,535	1,542	1,545	-	-	II	
M-17	"	200	2	BT	"	1,535	1,541	1,545	-	1,8	I	
M-18	450	1200	7	BT	c+m	-	-	-	-	-	II	
M-19	450	1000	7	"	"	-	-	-	-	-	II	

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Madagascar à l'état naturel :

$n_p = 1,535$, $n_m = 1,541$, $n_g = 1,545$, $2V(-) = 73^\circ$,
 $H_2O = 1,8\%$.

Elles deviennent après déshydratation :

$n_p = 1,530$, $n_m = 1,536$, $n_g = 1,541$, $2V(-) = 90^\circ$,
 $H_2O = 0,0\%$.

TABLEAU 15. — Essais à partir de la cordiérite de Mont Bity, Madagascar (n° 9).

Propriétés du produit.												
No:	T°C	p ^{bars}	t	A	B	n _p	n _m	n _g	h	g	C	
B-1	800	1000	1	HT	c	1,535	1,539	1,544	1,1	II		
B-2	"	800	"	BT	"	1,534	1,539	1,544	1,0	II		
B-3	"	600	"	HT	"	1,532	1,536	1,542	0,5	II		
B-4	"	500	"	"	"	1,532	1,536	1,542	0,5	II		
B-5	"	400	"	"	"	1,530	1,535	1,541	0,0	III		
B-6	700	1000	2	BT	"	1,536	1,541	1,545	1,3	II		
B-7	"	800	"	"	"	1,534	1,538	1,543	1,0	II		
B-8	"	600	"	"	"	1,535	1,538	1,542	1,0	II		
B-9	"	400	"	HT	"	1,532	1,537	1,541	0,6	II		
B-10	"	"	"	BT	"	1,532	1,537	1,541	0,6	II		
B-11	"	100	"	HT	"	1,530	1,535	1,541	0,0	III		
B-12	600	1000	7	"	"	1,536	1,541	1,545	1,4	II		
B-13	"	500	4	BT	"	1,535	1,540	1,544	1,4	II		
B-14	"	300	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-15	"	200	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-16	"	100	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-17	550	1000	4	BT	"	1,539	1,544	1,547	2,0	I		
B-18	"	800	"	BT	"	1,539	1,544	1,547	2,0	I		
B-19	"	700	"	"	"	1,537	1,542	1,546	1,5	II		

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Mont Bity à l'état naturel :

$n_p = 1,539$, $n_m = 1,544$, $n_g = 1,547$, $2V(-) = 68^\circ$,
 $H_2O = 2,03\%$.

Elles deviennent après déshydratation :

$n_p = 1,530$, $n_m = 1,535$, $n_g = 1,541$, $2V(-) = 80^\circ$,
 $H_2O = 0,0\%$.

TABLEAU 16. — Essais à partir de la cordiérite de Haddam (n° 11).

Propriétés du produit.												
No:	T°C	p ^{bars}	t	A	B	n _p	n _m	n _g	2V(-)	h	g	C
H-1	800	1000	1	HT	c	1,548	1,556	1,559	50°	1,5	II	
H-2	"	800	"	BT	"	1,548	1,556	1,559	50	1,5	II	
H-3	"	600	"	"	"	1,546	1,554	1,557	60	1,3	II	
H-4	"	500	"	HT	"	1,536	1,543	1,548	65	0,1	III	
H-5	"	400	"	"	"	1,536	1,543	1,548	65	0,0	III	
H-6	700	1000	2	BT	"	1,546	1,554	1,557	70	1,5	II	
H-7	"	800	"	"	"	1,543	1,550	1,554	50	1,0	II	
H-8	"	600	"	"	"	1,543	1,550	1,554	50	1,0	II	
H-9	"	400	"	HT	"	1,543	1,550	1,554	60	1,2	II	
H-10	"	400	"	BT	"	1,543	1,550	1,554	60	1,1	II	
H-11	"	100	"	"	"	1,538	1,546	1,550	64	0,4	II	
H-12	600	1000	7	HT	"	1,548	1,556	1,559	50	1,8	II	
H-13	"	500	4	BT	"	1,545	1,555	1,557	50	1,5	II	
H-14	"	300	4	"	"	1,543	1,550	1,554	53	1,1	II	
H-15	"	200	"	"	"	1,542	1,549	1,551	58	0,8	II	
H-16	"	100	"	"	"	1,540	1,547	1,551	60	0,6	II	
H-17	550	1000	4	BT	"	1,551	1,560	1,562	50	2,3	I	
H-18	550	800	4	HT	"	1,551	1,560	1,562	60	2,2	I	
H-19	"	700	"	"	"	1,548	1,558	1,560	60	1,5	II	

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Haddam à l'état naturel :

$n_p = 1,551$, $n_m = 1,560$, $n_g = 1,562$, $2V(-) = 42^\circ$,
 $H_2O = 2,45\%$.

Elles deviennent après déshydratation :

$n_p = 1,536$, $n_m = 1,543$, $n_g = 1,548$, $2V(-) = 66^\circ$,
 $H_2O = 0,0\%$.

TABLEAU 17. — Essais à partir de la cordiérite de Sugama (n° 12).

Propriétés du produit.												
No:	T°C	p ^{bars}	t	A	B	n _p	n _m	n _g	h	g	C	
S-1	800	1000	1	HT	c	1,556	-	1,570	1,6	II		
S-2	"	800	"	BT	"	1,555	1,564	1,567	1,1	II		
S-3	"	600	"	HT	"	1,554	1,562	1,565	0,8	II		
S-4	"	500	"	"	"	1,552	1,559	1,562	0,3	III		
S-5	"	400	"	"	"	1,550	1,555	1,558	0,0	III		
S-6	700	1000	2	BT	"	1,558	1,571	1,574	1,3	II		
S-7	"	800	"	"	"	-	-	1,568	1,2	II		
S-8	"	600	"	"	"	-	-	1,566	0,7	II		
S-9	"	400	"	HT	"	1,552	1,562	1,566	0,8	II		
S-10	"	400	"	BT	"	1,552	-	1,566	0,7	II		
S-11	"	100	"	HT	"	1,550	-	1,558	0,0	III		
S-12	600	1000	7	HT	"	1,558	1,572	1,575	2,0	II		
S-13	"	500	4	BT	"	1,556	1,566	1,570	1,5	II		
S-14	"	300	"	"	"	1,556	1,566	1,570	1,5	II		
S-15	"	200	"	"	"	1,553	1,562	1,564	0,8	II		
S-16	"	100	"	"	"	1,552	1,560	1,564	0,6	II		
S-17	550	1000	"	BT	"	1,560	1,574	1,578	2,4	I		
S-18	500	800	"	HT	"	1,560	1,574	1,578	2,5	I		
S-19	"	700	"	"	"	1,558	1,572	1,578	1,0	II		

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Sugama sont à l'état naturel :

$n_p = 1,560$, $n_m = 1,574$, $n_g = 1,578$, $2V(-) = 55^\circ$,
 $H_2O = 2,66\%$.

Elles deviennent après déshydratation :

$n_p = 1,550$, $n_m = 1,555$, $n_g = 1,558$, $2V(-) = 67^\circ$,
 $H_2O = 0,0\%$.

HT, il y a réhydratation et l'on obtient des produits dont les teneurs en eau et les propriétés optiques sont très voisines de celles de la forme BT. On remarquera en particulier que dans cette réhydratation des cordiérites HT, la quantité d'eau réintroduite arrive à dépasser la totalité de l'eau « tétraédrique ».

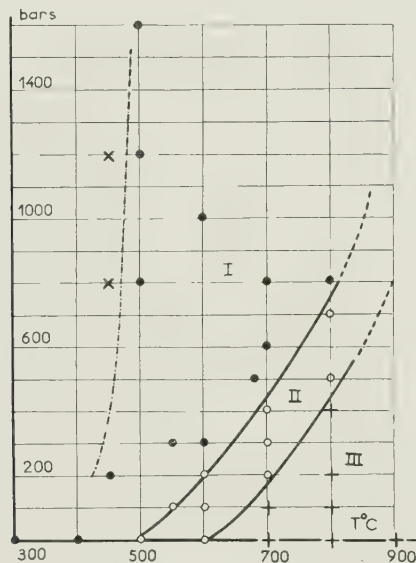


FIG. 8. — Domaines de stabilité des formes BT (I), HT (III) et intermédiaire (II) de la cordiérite de Laramie. La courbe pointillée délimite vers les basses températures le domaine où la cordiérite n'est plus stable.

Dans le domaine (III) (haute température et basse pression), la teneur en eau devient nulle si l'on part d'une forme BT, ou reste nulle si l'on part d'une forme HT, et les propriétés optiques deviennent, ou restent, celles de la cordiérite HT.

Ces deux domaines ne sont pas séparés par une courbe comme cela se produirait si l'équilibre était vraiment univariant, mais par une zone (domaine II ronds blancs) où les teneurs en eau et les propriétés optiques sont intermédiaires entre celles des formes BT et HT. L'existence de cordiérites intermédiaires pourrait s'expliquer par un défaut d'équilibre, et un mélange intime des deux formes stables dans les domaines (I) et (III). Mais cette hypothèse est en contradiction avec le fait que leurs propriétés ne varient pas avec la durée des essais (essais n^{os} L-15, M-10, M-14, B-12, H-12, S-12). Elles semblent donc bien correspondre à un état d'équilibre, et il faut considérer que le domaine (II) délimite les conditions d'existence de ces cordiérites inter-

médiaires. L'équilibre n'est donc pas rigoureusement univariant, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre.

Signalons enfin que dans certains essais effectués à basse température et haute pression, la cordiérite s'est partiellement décomposée en un mélange de produits argileux. On peut admettre que dans ces conditions, la cordiérite devient instable : dans la figure 8, nous avons séparé approximativement ce domaine de celui de la cordiérite BT par une ligne pointillée.

Nous avons fait les mêmes essais sur les cordiérites n^{os} 6, 9, 11 et 12 plus riches en fer et d'indices de distortion Δ différents.

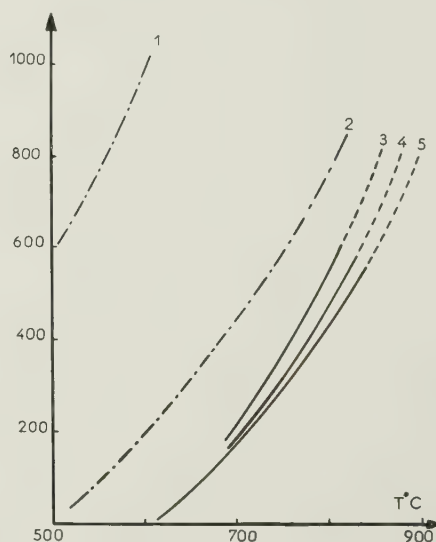


FIG. 9. — 1. Courbe séparant les domaines I et II pour les cordiérites de mont Bity, Haddam, Sugama.

2. Courbes séparant les domaines I et II pour les cordiérites de Laramie et de Madagascar.
3. Courbe séparant les domaines II et III pour les cordiérites de Haddam et de Sugama.
4. Courbe séparant les domaines II et III pour la cordiérite de Mont Bity.
5. Courbe séparant les domaines II et III pour les cordiérites de Laramie et de Madagascar.
- I. Domaine de stabilité de la cordiérite BT.
- II. Domaine de stabilité de la cordiérite intermédiaire.
- III. Domaine de stabilité de la cordiérite HT.

Comme on le voit sur les tableaux 13, 14, 15, 16 et 17 et sur la figure 9, la limite qui sépare le domaine de stabilité de la cordiérite intermédiaire (domaine II de la figure 8) de celui de la cordiérite HT, correspond à peu près à la limite que nous avons obtenue pour la cordiérite de Laramie Range (n^o 1), mais la limite entre les

domaines I et II est très variable. Nous n'avons malheureusement pu déterminer la limite entre les domaines I et II pour les cordiérites 9, 11 et 12 qu'à la température de 600°C, en raison de la limitation des pressions réalisables dans nos autoclaves.

Il semble que pour les cordiérites riches en fer, la courbe limitant les domaines I et II soit décalée vers les hautes pressions et basses températures. Mais les cordiérites n°s 11 et 12 qui sont riches en fer étant aussi des échantillons de petit indice de distorsion Δ , nous ne pouvons pas dire si cette variation est due à la différence des teneurs en fer, où des indices de distorsion Δ .

En résumé la transformation HT $\rightleftharpoons$ BT correspond à une déshydratation accompagnée d'une légère oxydation de la cordiérite sans destruction de l'édifice cristallin. Cette transformation est réversible et fonction de la température et de la pression d'eau.

4. Vue d'ensemble sur le polymorphisme de la cordiérite.

Nous avons autrefois classé les cordiérites en deux groupes principaux (A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, 1955) : les cordiérites HT dont les propriétés optiques ne subissent pas de changement par chauffage à 800°-1 000° C ; les cordiérites BT dont les indices diminuent sous l'effet de ce traitement.

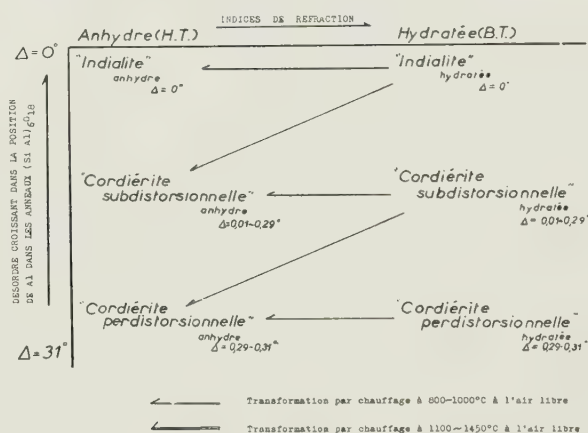
Sachant maintenant que cette transformation est essentiellement une déshydratation, il nous paraît préférable pour éviter toute confusion, et notamment pour marquer qu'il ne s'agit pas d'un changement structural comme c'est le cas dans d'autres familles de silicates, de désigner la cordiérite HT sous le nom de *cordiérite anhydre* et la cordiérite BT sous le nom de *cordiérite hydratée*.

Chaque cordiérite, qu'elle soit anhydre ou hydratée, est hexagonale ou pseudo-hexagonale, et s'écarte alors plus ou moins de la symétrie hexagonale. Nous avons vu que l'on peut caractériser cet écart par l'indice de distorsion Δ de Miyashiro, et que ces variations peuvent s'expliquer par un désordre plus ou moins grand dans l'arrangement des atomes d'aluminium dans les anneaux (Si Al)₆O₁₈. Cet auteur avait proposé de désigner sous le nom de cordiérite « perdistorsionnelle » les échantillons pour lesquels Δ prend la valeur maximum (0,29-0,31° Cu K α_1), par cordiérite « subdistorsionnelle » les échantillons pour lesquels Δ est compris entre 0,01° et

cette valeur maximum et enfin sous le nom d'« indialite » les échantillons pour lesquels $\Delta = 0^\circ$.

Nous donnons dans le tableau suivant (n° 18) une vue d'ensemble du polymorphisme de la cordiérite ; ce tableau précise pour chacune des variétés précédentes le degré d'hydratation et l'écart à la symétrie hexagonale.

TABLEAU 18. — Vue d'ensemble du polymorphisme de la cordiérite.



CHAPITRE IV

APPLICATIONS

Nous examinerons dans ce chapitre quelques applications des résultats précédents. Nous verrons d'abord comment on peut évaluer la composition chimique de la cordiérite à l'aide de mesures physiques (diffraction des rayons X, ou déterminations optiques) faciles à réaliser.

Nous appliquerons ensuite la courbe d'équilibre des cordiérites hydratée-anhydre à quelques problèmes géologiques.

1. Détermination de la composition chimique à partir des données cristallographiques et optiques.

La principale cause de variation de la composition chimique de la cordiérite, et la seule qui semble présenter un intérêt pétrographique est le remplacement du magnésium en position hexacoordonnée par Fe⁺² (et pour une petite part par Mn). Nous allons décrire deux méthodes permettant à l'aide de mesures physiques simples

de déterminer le rapport (exprimé en nombre d'atomes)

$$r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100.$$

a) *A partir des données de la diffraction des rayons X.*

Dans le chapitre II nous avons mesuré la maille de nombreux échantillons de cordiérites. Bien qu'elle varie peu, des mesures précises de ses dimensions pourraient servir à calculer r s'il existait une relation simple entre r et les paramètres.

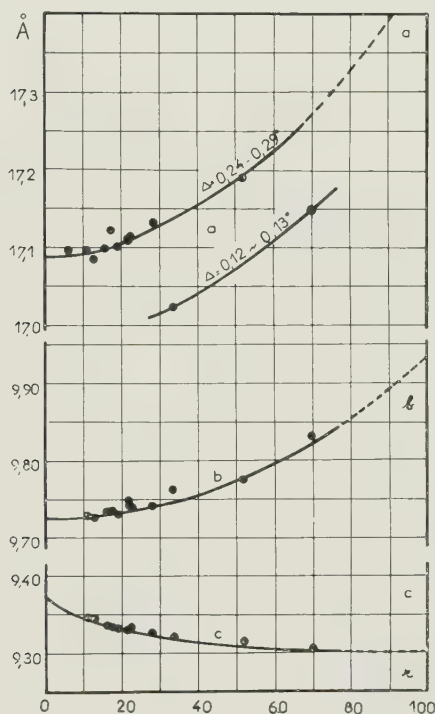


FIG. 10. — Paramètres de la cordiérite en fonction de $r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100$.

La figure 10 montre la variation de a , b , et c en fonction de r . On constate qu'alors qu'il n'existe aucune relation simple entre a et r , les paramètres b et c varient régulièrement en fonction de r . Pour chaque valeur de r , il peut exister plusieurs valeurs de a , correspondant à un indice de distortion Δ variable.

C'est par la mesure de b , dont la variation est relativement importante que l'on pourrait dé-

terminer avec le plus de précision r ; il n'existe malheureusement dans le diffractogramme aucune raie (OkO) d'intensité convenable et bien séparée, qui permet de calculer rapidement b . Au contraire il est facile de calculer c à partir de la valeur de l'angle de Bragg de la raie 004. Aussi est-il préférable d'utiliser cette raie. En pratique, il est commode de disposer d'une courbe qui donne directement la valeur de $2\theta_{004}$ en fonction de r pour la longueur d'onde des rayons X habituellement utilisés; la figure 11 donne cette courbe pour la radiation $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$).

$2\theta_{004}$ peut être mesuré avec une précision d'au moins $\pm 0,02^\circ$ à la condition d'utiliser un étalon interne; NaCl ou silicium métallique pur. On voit alors sur la figure 11 que pour des échantil-

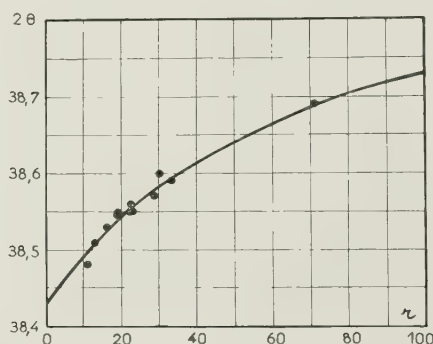


FIG. 11. — Variation de l'angle de Bragg 2θ (Rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$) de la réflexion (004) de la cordiérite en fonction de

$$r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100.$$

lons, pour lesquels r est inférieur à 50, on a une incertitude de $\pm 0,02^\circ$ pour 2θ , ce qui correspond à une erreur possible dans la détermination de r (± 5 unités). Pour les cordiérites plus riches en fer la précision est moins bonne (± 10 unités) mais, fort heureusement, pour les cordiérites les plus courantes r est inférieur à 50.

En résumé, la mesure de l'angle de Bragg de la raie $2\theta_{004}$ sur le diffractogramme d'un échantillon de cordiérite permet d'évaluer r avec une précision d'au moins ± 10 unités de r .

b) *A partir des données optiques.*

Pour tous les échantillons analysés, nous avons mesuré les indices n_p , n_m et n_g , et nous avons cherché à établir une relation entre ces indices et r .

Comme plusieurs auteurs l'avaient déjà constaté (H. Shibata, 1936, Winchell, 1937, Folinsbee, 1941, Oppenheimer, 1914) il n'existe aucune relation nette de ce genre (fig. 12).

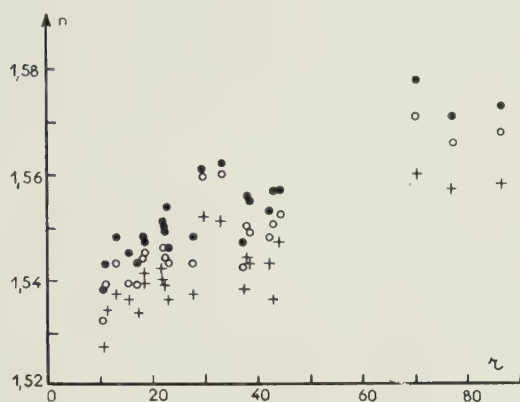


FIG. 12. — Indices principaux de la cordiérite naturelle en fonction de $r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100$, ronds pleins n_g , cercles n_m , croix n_p .

Ce résultat n'est pas étonnant ; nous avons vu en effet que la teneur en eau des cordiérites n'est pas négligeable, et qu'elle varie d'un échantillon à l'autre. En raison de la haute réfractivité spécifique de l'eau, cette circonstance suffirait, à elle seule, à expliquer qu'il n'existe aucune relation entre les indices et r . L'influence perturbatrice de l'eau peut être évitée par conversion des échantillons à la forme déshydratée.

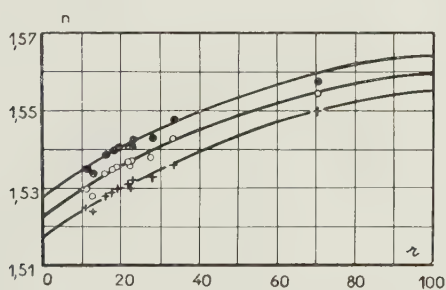


FIG. 13. — Indices principaux de la cordiérite déshydratée par chauffage en fonction de $r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{MC} + \text{Mg}} \times 100$, ronds pleins n_g , cercles n_m , croix n_p .

La figure 13 montre la variation de n_p , n_m et n_g pour les échantillons analysés (tableau 1) convertis à la forme déshydratée par un chauffage à 1 000°C pendant 1 heure. Les valeurs des

indices utilisés pour construire cette figure ont été déjà données dans le tableau 8. On voit qu'il existe alors une variation régulière de n_p , n_m et n_g en fonction de r .

Cette figure peut être utilisée pour déterminer r à partir de la mesure des indices de réfraction.

Les indices principaux peuvent être mesurés avec une précision de $\pm 0,003$ par la méthode de l'immersion, on peut alors en utilisant la figure 13 déterminer r à ± 5 unités.

En résumé nous disposons de deux méthodes pour l'estimation de r , l'une fondée sur la diffraction des rayons X, l'autre optique, et toutes deux de précision sensiblement comparable.

Ces méthodes s'appliquent au mieux, à des grains de cordiérite convenablement séparés de la roche mère.

Il est malheureusement impossible d'effectuer ces mesures sur lame mince.

Il faut aussi dans l'application de la méthode optique prendre garde à ce que le chauffage soit suffisant pour obtenir une conversion complète à la forme déshydratée.

c) Comparaison des résultats donnés par les méthodes précédentes.

Nous avons employé simultanément les deux méthodes précédentes à l'estimation de r pour quelques échantillons, non analysés, et pour lesquels nous disposons des données nécessaires (tableau 19).

TABLEAU 19. — Déterminations comparées de la composition chimique (r) à partir des propriétés optiques et des données de rayons X.

No.	2^{nd} 004 (CuK α)	Indices de réfraction de la forme anhydre			r_X	r_m
		n_p	n_m	n_g		
14	30,46	1,532	1,527	1,532	5+5	6+5
15	30,50	1,533	1,536	1,530	20+5	21+5
17*	30,62	1,536	1,543	1,550	33+5	35+5
18	30,59	1,530	1,541	1,547	30+5	34+5

* : r estimé à partir du dosage partiel de FeO (= 7,06 %) est 31.

r_X : r déterminé à partir des données de la diffraction des rayons X.

r_m : r déterminé à partir des indices de réfraction de l'échantillon déshydraté.

En utilisant les courbes des figures 11 et 13 nous avons pu calculer pour chacun d'eux deux valeurs de r . On voit sur le tableau 19 que les valeurs ainsi déterminées (colonnes 3 et 4) sont en bon accord avec la précision prévue.

2. Utilisation de la transformation « hydratée $\rightleftharpoons$ anhydre » à la recherche des conditions « pression et température » de formation des roches.

Si un minéral existe sous deux formes en équilibre univariant, ou d'une façon générale si un assemblage de minéraux forme un système univariant on peut diviser le champ « pression-température » en deux domaines, chacun d'eux étant caractérisé par l'existence d'une certaine forme ou d'un certain assemblage des phases qui y sont stables.

Inversement si nous trouvons dans une roche l'une de ces formes ou l'un de ces assemblages de phases, nous pourrions en conclure que la roche s'est formée dans un domaine déterminé de pression et de température. Bien entendu ceci suppose qu'aucune réaction n'est venue au cours du refroidissement de la roche perturber l'équilibre réalisé à haute température.

Puisque la cordiérite existe sous les formes hydratée, anhydre et intermédiaire, et que nous connaissons les domaines d'existence de ces formes (chapitre III, 3) nous pourrions utiliser ce minéral pour estimer les conditions de pression et de température auxquelles il s'est formé.

A) Assemblages minéralogiques des roches à cordiérite.

Nous examinerons maintenant quels sont les assemblages minéralogiques caractéristiques des roches à cordiérites en utilisant les nombreuses descriptions données dans la littérature.

Nous avons réuni dans le tableau 20 les résul-

tats de cette étude. Dans ces roches, la forme sous laquelle se présente la cordiérite a été déterminée en général, en utilisant les données chimiques, les échantillons étant classés comme anhydres lorsque la teneur en eau est inférieure à 0,3 % et intermédiaires ou hydratés pour des teneurs plus élevées. Pour quelques échantillons en notre possession, mais trop peu abondants pour en faire l'analyse, le même classement a été fait sur la base du changement des propriétés optiques au chauffage.

Les assemblages minéralogiques observés peuvent être classés en cinq groupes principaux :

- Cordiérite hydratée-muscovite-biotite-grenat (almandin).
- Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique-grenat.
- Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique.
- Cordiérite hydratée-anthophyllite (parfois biotite).
- Cordiérite anhydre-augite-hypersthène.

On voit que la cordiérite hydratée se trouve dans les granites, dans les roches métamorphiques, dans les filons de quartz (pegmatite y comprise) et dans le porphyre; la cordiérite anhydre dans les andésites.

B) Division du champ P-T à l'aide des courbes d'équilibre des formes hydratée-anhydre de la cordiérite et de quelques autres équilibres univariants.

Dans la figure 14 nous avons divisé le champ pression-température en deux domaines corres-

TABLEAU 20. — Assemblage minéralogique des roches à cordiérite.

no.	Q	Pl	K-f	Musc	Bi	Gren	Hy	Aug	Amph.	a-Al.	Sp	Roche	Forme	Déterminée par	Référence
a.	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H ₂ O(=1,50%)	Mathias (1952) No:35*
b.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	pegmatite	hyd.	opt.	Takato, Nagano, Japon. No:18
c.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	opt.	Sori, Ibaragi, Japon
d.	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	diorite	hyd.	H ₂ O(=1,74%)	Chacko (1916)
e.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	granulite	hyd.?	H ₂ O(=0,82%)	Eskola (1952)
f.	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H ₂ O(=1,92%)	Hietanen (1943)
g.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H ₂ O(=1,84%)	Kristenham (1954) No:31
h.	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H ₂ O(=1,36%)	Hao et Rao (1954) No:29
i.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H ₂ O(=1,73%)	Folinsbee (1941) No:27
j.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	microgranite "granite porphyry"	hyd.	opt.	(Sato, Nakayama (peninsula de Kii) Japon. No:16)
k.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	filon de quartz	hyd.	H ₂ O(=2,13%)	Hatachi, Ibaragi, Japon. No:17
l.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	H ₂ O(=2,73%)	Walker (1930)
m.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.?	H ₂ O(=0,67%)	Folinsbee (1941) No:34
n.	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	opt.	Laramie Range, Wyoming, U.S.A. No:17
o.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	granite	hyd.	opt.	Hueigost, Finistère, France.
p.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	granite	hyd.	opt.	Lapalisse, Ardèche, France.
q.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	H ₂ O(=1,07%)	Eskola (1914) No:28
r.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	opt.	Tanawa, Kanagawa, Japon
s.	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	Xenolithe dans andésite	anhyd.	H ₂ O(=0,05%)	Amasa, Nagano, Japon. No:13; Aramaki (1950)
t.	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	andésite	anhyd.	H ₂ O(=0,11%)	Kagay-to, Formose, No:5

Q : quartz, Pl : plagioclase, k-f : feldspath potassique, Musc : muscovite, Bi : biotite, Gren : grenat (principalement almandin), Hy : hypersthène, Aug : augite, Amph. : amphibole, Hb : hornblende, anth : anthophyllite, s. Al : silicate d'aluminium, s : sillimanite, and : andalousite, Sp : spinelle. H₂O : forme déterminée par la teneur en H₂O, opt. : forme déterminée par l'étude optique,

* : numéro correspondant aux numéros de nos échantillons des tableaux 1 et 2.

pendant l'un à l'existence des formes hydratée et intermédiaire, l'autre à l'existence de la forme anhydre de la cordiérite, à partir des données du chapitre III. Nous y avons adjoint d'autres divisions fondées sur l'étude des équilibres suivants.

1. Muscovite $\rightleftharpoons$ Sanidine + Corindon + H_2O (Yoder et Eugster, 1955).
2. Almandin $\rightleftharpoons$ Hercynite + Cordiérite ferreuse + Fayalite (Yoder, 1955)
3. Phlogopite $\rightleftharpoons$ Forsterite + Leucite + $KAlSiO_4 + H_2O$ (Yoder et Eugster, 1954)
4. Quartz $\rightleftharpoons$ Tridymite.

Si nous trouvons dans la nature l'un des assemblages ou minéraux précédents, nous pourrions admettre que la roche qui le contient s'est formée dans le domaine pression-température qui lui correspond dans la figure 14.

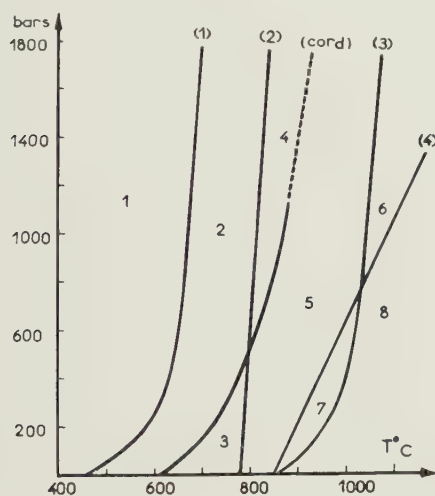


FIG. 14. — Division du champ pression température par les courbes d'équilibres suivantes :

- (1) muscovite $\rightleftharpoons$ sanidine + corindon + H_2O ,
 - (2) almandine $\rightleftharpoons$ spinelle + fayalite + cordiérite,
 - (3) phlogopite $\rightleftharpoons$ forsterite + leucite + $KAlSiO_4 + H_2O$,
 - (4) quartz $\rightleftharpoons$ tridymite,
 - (cord) cordiérite hydraté $\rightleftharpoons$ cordiérite anhydre + H_2O .
- Ces courbes divisent le champs en domaines numérotés comme il est indiqué dans le texte.

Dans la nature, il y a en général (surtout lorsque l'on examine les roches granitiques, les gneiss ou les schistes cristallins) un certain excès de silice qui se combine avec le corindon dans

la réaction 1 pour donner des silicates d'aluminium, avec la hercynite et l'olivine pour former de la cordiérite et du pyroxène dans la réaction 2.

Ainsi à la place des équilibres précédents on aura dans ces roches des équilibres du type

- 1' Muscovite + $SiO_2 \rightleftharpoons$ Sanidine + Silimanite + H_2O
- 2' Almandin + $SiO_2 \rightleftharpoons$ Cordiérite + hypersthène
- 3' Phlogopite + $SiO_2 \rightleftharpoons$ hypersthène + feldspath potassique (biotite).

A défaut de données expérimentales sur ces équilibres, nous admettrons comme les auteurs précédents que les domaines de stabilité de la muscovite, de l'almandin et de la phlogopite ne dépendent pas beaucoup de la présence d'un excès de silice et que les domaines de stabilité définis par équilibres 1-3 s'appliquent encore, aux équilibres 1'-3'.

Dans ces conditions, les assemblages minéralogiques caractérisant chaque division de la figure 14 seront les suivants.

1. Biotite-muscovite-cordiérite hydratée-almandin.
2. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée-almandin.
3. Biotite-feldspath potassique-cordiérite anhydre-almandin.
4. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée-(spinelle).
5. Biotite-feldspath potassique-cordiérite anhydre-(Spinelle).
6. Cordiérite anhydre-feldspath potassique-pyroxène-(spinelle).

Le spinelle a été marqué entre parenthèses parce qu'il ne peut exister qu'en l'absence de silice libre.

Dans ces assemblages, l'excès de silice (s'il existe) serait présent sous la forme de quartz. Si l'on utilise également dans cette classification l'équilibre 4, il faudrait ajouter les divisions dans le domaine des très hautes températures :

7. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée associée à la tridymite.
8. Feldspath potassique-pyroxène-cordiérite anhydre associée à la tridymite.

Mais, on doit noter qu'il faut prendre beaucoup de précautions dans l'application de l'équilibre Quartz $\rightleftharpoons$ Tridymite, parce que la tridymite peut subsister à l'état métastable dans le domaine de stabilité du quartz.

Il est remarquable que les assemblages trouvés dans la nature et donnés au paragraphe précédent correspondent à l'un de ces huit assemblages sauf pour l'assemblage D (cordiérite hydratée-anthophyllite) (nous ne connaissons pas encore les domaines de stabilité de l'anthophyllite).

Nous pouvons résumer ainsi la correspondance des assemblages trouvés dans la nature et ceux que nous venons de décrire :

Assemblage trouvé dans la nature	Assemblage obtenu par l'expérience	Nature de l'assemblage
A	1'.....	Cordiérite hydratée-muscovite-biotite-grenat (almandin)
B	2'.....	Cordiérite hydratée-feldspath potassique biotite-grenat (almandin).
C	4'.....	Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique
E	6'.....	Cordiérite anhydre-pyroxènes.

L'assemblage A correspond à des températures relativement basses et des pressions élevées ; B à des températures plus élevées sous les mêmes pressions ; C à des températures très élevées et sous des pressions très fortes. Enfin aux températures très élevées (plus hautes que 800° C environ) et sous une pression assez faible, on observera l'association de la cordiérite anhydre et des pyroxènes.

Pour deux roches du tableau 20 (*e* et *m*) les teneurs en eau de la cordiérite sont très faibles (0,67 et 0,82 %). On peut penser que ces cordiérites sont sous la forme intermédiaire ou très près de la forme anhydre ; ces roches ont été probablement formées dans des conditions de pression et température correspondant au voisinage immédiat de la courbe d'équilibre cordiérite anhydre $\rightleftharpoons$ cordiérite intermédiaire, donc dans les domaines 3' ou 5'.

On a montré récemment (Winkler, 1957 et 1958 ; J. Wyart et G. Sabatier, 1959) qu'un liquide granitique pouvait prendre naissance à partir de sédiments argileux à 750-800° C sous des pressions d'eau de 1 500 bars au moins. Ces conditions de pression et de température correspondent au domaine de stabilité de la cordiérite hydratée ; il est donc normal de trouver la cordiérite sous cette forme dans les granites. Mais ce liquide pouvant s'être formé aussi à plus haute température, il ne serait pas impossible

de trouver la cordiérite anhydre dans certaines roches granitiques.

Toute cette discussion suppose, bien entendu, que la pression totale supportée par la roche était égale à la pression d'eau au moment de la formation. Si cette condition n'est pas réalisée, quelques précautions doivent être prises dans l'utilisation de ces résultats. En effet les équilibres où l'eau intervient comme constituant chimique dépendent principalement de la pression d'eau (par exemple l'équilibre cordiérite anhydre $\rightleftharpoons$ cordiérite hydratée) ; les autres équilibres où l'eau n'intervient pas comme constituant chimique, dépendent eux, de la pression totale (par exemple l'équilibre almandin $\rightleftharpoons$ hercynite + cordiérite ferreuse + fayalite).

CONCLUSION

Les études minéralogiques classiques ont montré que les cordiérites naturelles contiennent une certaine quantité d'eau. Cette eau qui a été autrefois considérée comme non essentielle, joue pourtant un rôle important dans la structure et le polymorphisme de ce minéral.

Dans les anneaux $(\text{Si Al})_6\text{O}_{18}$ qui forment la charpente du minéral, une petite partie des atomes de Si est manquante, et remplacée par des atomes d'hydrogène. Il existe ainsi de l'eau dans la cordiérite sous forme d'oxyhydriles groupés en assemblages tétraédriques $(\text{OH})_4$.

Une autre partie de l'eau se trouve sous forme moléculaire dans les canaux de la structure et sans forte liaison avec elle. On distingue ces deux sortes d'eau au cours de la déshydratation. L'eau « tétraédrique » s'échappe à chaud et dans un domaine de température étroit (500°-700° C) ; l'eau à état moléculaire part lentement dès la température ambiante.

La transformation BT-HT de la cordiérite correspond à sa déshydratation, accompagnée de l'oxydation d'une partie du fer ferreux.

La transformation de la forme hydratée en la forme anhydre est réversible et ce système forme un équilibre pseudo-univariant. Cette étude a montré également qu'il existe une forme de cordiérite dont l'état d'hydratation est intermédiaire entre les formes hydratée et anhydre.

Ces résultats nous ont permis de donner deux méthodes, l'une fondée sur la mesure des propriétés optiques et l'autre sur la diffraction des rayons X, pour estimer la composition chimique du minéral.

Enfin l'utilité de l'équilibre pseudo-univariant

Cordiérite hydratée $\rightleftharpoons$ Cordiérite anhydre + H₂O dans l'évaluation des températures et des pressions géologiques a été discutée ; on l'a utilisé pour préciser les conditions de formation de certaines roches.

Dans la minéralogie de la cordiérite, il reste une question importante à résoudre que nous n'avons malheureusement pu aborder. L'indice

de distorsion Δ varie-t-il d'une façon continue en fonction des conditions de pression et de température de formation ? Faut-il admettre, au contraire, avec Miyashiro qu'il n'existe que deux types de cordiérite stables dont l'indice de distorsion est élevé ($\Delta = 0,29^\circ - 0,31^\circ$ pour Cuk α_1) ou nul, les autres échantillons devant être considérés comme métastables ?

BIBLIOGRAPHIE

- ARAMAKI, S. (1960). — Publication en cours.
- BRAMMEL RAO (1936). — *Mineral. Mag.*, G. B., 24, 257.
- BRAGG, W. L. et WEST, J. (1926). — *Proc. r. Soc.*, Ser. A, 111, 691.
- BRAGG, W. L. (1930). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 74, 237.
- BRAGG, L. (1949). — *The Crystalline State*, 1, Bell and Sons, London.
- BYSTRÖM, A. (1942). — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, Suède, 15 B, n° 12.
- CHACKO, I. C. (1916). — *Geol. Mag.*, G. B., 53, 462.
- DITTLER, E. et KOHLER, A. (1938). — *Zbl. Min. Abt.*, A, pour 1938, 149.
- DOELTER, C. (1917). — *Handbuch der Mineralchemie*. Von Theodor Steinkopff, Dresden et Leipzig.
- DONNAY, G. et DONNAY, J. D. H. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen vol., 115.
- DUPARC, L., WUNDER, M. et SABOT, R. (1911). — *Neues Jb.* (referate), 2, 364.
- ESKOLA, P. (1914). — *Comm. géol. Finlande*, Bull. 40.
- ESKOLA, P. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen, Vol. 133.
- FARRINGTON, O. C. (1892). — *Amer. J. Sci.*, 3 ser. 43, 13.
- FERMOR, L. L. (1924). — *Quart. J. geol. Soc.*, G. B., 80, 70.
- FLINT, E. P., MC MURDIE, H. F. et WELLS, L. S. (1941). — *J. Res. nation.*, Bureau Standard U. S. A., 26, 13.
- FOLINSBEE, R. E. (1941). — *Amer. Mineral.*, 26, 50.
- FOLINSBEE, R. E. (1941). — *Amer. Mineral.*, 26, 485.
- GAUTIER et KLAUSMANN (1912). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 154, 1469, 1670 et 1753.
- GINZBURG, A. I. (1955). — *Trudy Mineral. Muz.*, S. S. S. R., 7, 56.
- GOSSNER, B. (1926). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 307.
- GOSSNER, B. (1928). — *Ber. Deutsche Gesellsch.*, 61 B, 1634.
- GOSSNER, B. et MUSSGNUG, F. (1928). — *Neues Jb.*, Abt. A, 58, 213.
- GOSSNER, B. et ILG, E. (1932). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 1932, 1.
- GOSSNER, B. et REINDI, E. (1932). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 1932, 330.
- HEINRICH, E. Wm. (1950). — *Amer. Mineral.*, 30, 173.
- HIETANEN, A. (1943). — *Ann. Acad. Sci. fenn.*, Sér. A, 11, n° 106.
- ICHIMURA, T. (1936). — *Bull. Soc. volcanol. Jap.*, 3, 1.
- IYAMA, T. (1955). — *Proc. Jap. Acad.*, 31, 166.
- IYAMA, T. (1956). — *Min. J.*, 1, 372.
- IYAMA, T. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 246, 795.
- LYER, A. N. (1929). — *Mineral. Mag.*, G. B., 22, 121.
- JAFFE, H. W. (1956). — *Amer. Mineral.*, 41, 757.
- KARKHANAVARA, M. D. et HUMMEL, F. A. (1953). — *J. amer. Ceram. Soc.*, 36, 389.
- KENNEDY, D. C. (1950). — *Amer. J. Sci.*, 248, 540.
- KRISHNAN, M. S. (1924). — *Mineral. Mag.*, G. B., 20, 248.
- LACROIX, A. (1939). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, 289.
- MEHADEVAN, C. et SASTRY, G. (1948). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 361.
- MATHIAS, M. (1952). — *Miner. Mag.*, G. B., 29, 936.
- MAUGUIN, Ch. (1928). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 51, 285.
- MEHNERT, K. R., REIN, G. et WEINNEANAUX (1948). — *Neues Jb.*, A, 117.
- MIYASHIRO, A. et IYAMA, T. (1954). — *Proc. Jap. Acad.*, 30, 746.
- MIYASHIRO, A., IYAMA, T., YAMASAKI, M. et MIYASHIRO, T. (1955). — *Amer. J. Sci.*, 253, 185.
- MIYASHIRO, A. (1956). — *Amer. J. Sci.*, 255, 43.
- MOROZEWICZ, J. (1899). — *Miner. petrogr. Mitt.*, Österr., 18, 1.
- NEWHOUSE, W. H. et HANGER, A. F. (1949). — *Wyoming Geol. Survey*, Bull. 41.
- OPPENHEIMER, L. (1914). — *Neues Jb.*, Bbl., 175.
- PEHRMAN, G. (1932). — *Acta Acad. aboensis.*, Math. Phys., 6, 12.
- PHEMISTER, J. (1942). — *Trans. geol. Soc.*, Glasgow, 20, 238.
- PRIDER, R. T. (1940). — *Geol. Mag.*, G. B., 77, 364.
- RANKIN, G. A. et MERWIN, H. E. (1918). — *Amer. J. Sci.*, sér. 4, 45, 301.
- RAO, S. et RAO, R. (1954). — *Sci. and Cult.*, India, 19, 616.
- RADHAKRISHNA, B. (1954). — *Bull. Mysore Geol. Dept.*, 21, 25.
- RIGBY et GREEN (1942). — *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 41, 123.
- RUTHERFOLD, R. L. (1933). — *Amer. Mineral.*, 18, 216.
- RATHERDOLD, R. L. (1936). — *Amer. Mineral.*, 21, 386.
- SCHAIRER, J. F. et YAGI, K. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen Vol., 471.

- SHAND, S. J. (1943). — *Amer. Mineral.*, 28, 391.
- SHARMA, N. L., MIRSA, R. C. et BHATONAGER (1950). — *Quart. J. geol. Ming. metallurg. Soc. India*, 22, 7.
- SHIBATA, H. (1936). — *Jap. J. Geol. Geogr.*, 13, 205.
- SHIBATA, H. (1939). — *J. Geol. Soc. Jap.*, 46, 69.
- SINGER, F. (1946). — *Trans. Canada Ceram. Soc.*, 15, 60.
- SMAKE, E. J. (1949). — *Ceram. Age*, U. S. A., 45, 148.
- STEWART, F. H. (1942). — *Miner. Mag.*, G. B., 26, 260.
- SUGIURA, K. (1951). — *Ceram. Ass. Jap. J.*, 59, 323.
- SUGIURA, K. et KURODA, T. (1955). — *J. Ceram. Ass. Jap. J.*, 63, 579.
- TAKANE, K. et TAKEUCHI, T. (1936). — *J. Jap. Ass. Min. Petr. Econ. Geol.*, 16, 101.
- THIELE, E. (1940). — *Chem. d. Erde*, Dtsch., 13, 64.
- TILLEY, C. E. (1940). — *Austr. Antarctic Expéd.*, 1911, Sci. Rep., A, 4, 335.
- TOMLINSON, W. H. (1942). — *Amer. Mineral.*, 27, 646.
- VENKATISH, V. (1952). — *Curr. Sci.*, India, 21, 183.
- VENKATISH, V. (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 636.
- WALKER, T. L. (1930). — *Univ. Toronto Studies Geol. ser.*, 1930, 9.
- WYART, J. (1933). — *Recherches sur les zéolites*, Thèse, Paris.
- WYART, J. et SABATIER, G. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 399.
- WINCHELL, A. N. (1937). — *Amer. Mineral.*, 22, 1175.
- YODER, S. H. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen Vol., 569.
- YODER, H. S. et EUGSTER, H. P. (1953). — *Geol. Soc. Amer.*, Bull. 64, 1496.
- YODER, H. S. et EUGSTER, H. P. (1954). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, G. B., 6, 157.
- YODEN, W. J. (1957). — *Statistical methods for chemist*, John Wiley, New York.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	155
Les échantillons.....	156
CHAPITRE I. — SYMÉTRIE ET MAILLE DE LA CORDIÉRITE.....	157
1. Travaux antérieurs.....	157
2. Méthode de mesure des dimensions de la maille.....	158
3. Résultats de la mesure des dimensions de la maille.....	159
4. Discussion	160
CHAPITRE II. — CONTENU DE LA MAILLE ET FORMULE STRUCTURALE DE LA CORDIÉRITE.....	161
1. Mesure des densités.....	161
2. Contenu de la maille.....	161
3. Établissement d'une nouvelle formule structurale.....	162
4. La nouvelle formule structurale de la cordiérite et les données de la déshydratation thermique.....	164
CHAPITRE III. — TRANSFORMATION BASSE-HAUTE TEMPÉRATURE DE LA CORDIÉRITE.....	165
1. Variation des dimensions de la maille dans la transformation basse température-haute température.....	165
2. La transformation BT $\rightarrow$ HT n'est-elle pas liée à la déshydratation?.....	165
3. Équilibre entre les formes BT-HT en fonction de la pression d'eau et de la température....	168
4. Vue d'ensemble sur le polymorphisme de la cordiérite.....	171
CHAPITRE IV. — APPLICATIONS.....	171
1. Détermination de la composition chimique à partir des données cristallographiques et optiques.....	171
2. Utilisation de la transformation « hydratée $\rightarrow$ anhydre » à la recherche des conditions « pression et température » de formation des roches.....	174
CONCLUSION	176
BIBLIOGRAPHIE.....	177

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Le problème de la genèse des chaînes de montagnes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 mai 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

